

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 settembre 1906.

Fisica. — *Ricerche sperimentali sulla resistenza dei solenoidi alle correnti d'alta frequenza.* Nota del Corrispondente A. BATTELLI.

1. In un mio anteriore studio ⁽¹⁾ teorico, mi sono occupato della localizzazione delle correnti variabili alla superficie dei conduttori e son venuto alla conclusione che, per correnti alternate, la resistenza ohmica R di un filo avvolto a solenoide sta a quella R' dello stesso filo disteso in linea retta, nel rapporto:

$$[1] \quad \frac{R}{R'} = 2\pi\beta\sqrt{2} \sqrt[4]{\frac{\mu}{\sigma T}} \quad (2);$$

dove β è un coefficiente costante dipendente dalla forma geometrica del solenoide; T è il periodo delle correnti; μ e σ sono rispettivamente la permeabilità magnetica e la resistenza specifica del filo.

Ad avvalorare sperimentalmente tale formola, per ciò che concerne la dipendenza da T , in mancanza di dati più copiosi, per allora mi sono limitato a riportare quei pochi che incidentalmente erano stati ottenuti in proposito alcuni anni or sono da me e dal dott. Magri ⁽³⁾. Nel frattempo mi sono affrettato ad ultimare altre misure consimili di cui adesso comunico i risultati.

⁽¹⁾ R. Acc. dei Lincei, vol. XV, 1° sem. 1906, pag. 471 e 529.

⁽²⁾ Debbo qui avvertire che nelle formole di pag. 537 per errore tipografico fu usata la lettera π invece della lettera μ . Oltre a ciò a pag. 536 nel 2° membro della formola

$1 + i = e^{\frac{\pi}{4}i}$ manca il fattore $\sqrt{2}$, e nel fare successivamente il valor medio del quadrato di I , è stato ommesso il divisore 2. Conseguentemente la formola [9] di pag. 137 dev'essere sostituita con la presente formola [1]. Ciò però non altera menomamente le conclusioni allora stabilite.

⁽³⁾ Mem. R. Acc. delle Scienze di Torino, 51, pag. 315.

2. I solenoidi da me usati erano costruiti con fili di rame. Ciascuno di essi era posto dentro uno speciale calorimetro (fig. 1) formato da un cilindro di vetro chiuso inferiormente e prolungantesi verso l'alto in un cannello di vetro a foro capillare. Ai due capi del solenoide erano saldati con saldatura di argento due elettrodi di platino lunghi circa 1 cm., i quali poi erano fissati a fuoco al cilindro di vetro. Il cannello capillare era piegato in cima a guisa di sifone e l'estremo libero di esso poteva farsi pescare dentro un bicchierino A, che serviva sia per il riempimento iniziale del calorimetro con toluolo, sia per impedire che — quando il calorimetro non era in uso — il toluolo per raffreddamento dell'ambiente si fosse abbassato al disotto del cannello capillare. Il bulbo cilindrico del calorimetro era tenuto verticalmente entro uno dei soliti isolatori a vuoto a doppia parete ed argentati, di quelli che comunemente servono come recipienti per l'aria liquida. L'argentatura mancava lungo due strettissime strisce longitudinali, che costituivano due finestre per l'ispezione diretta dell'interno e che, nel caso presente, avevano il vantaggio di impedire la formazione delle correnti di Foucault nello strato d'argento.

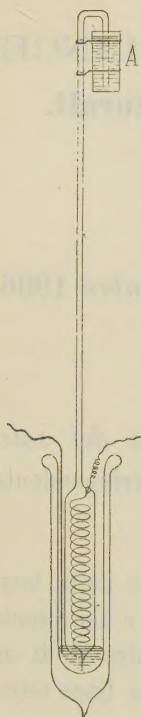


FIG. 1.

La comunicazione con l'esterno era fatta, all'elettrodo superiore per mezzo di un corto e flessibile cavo metallico, e all'elettrodo inferiore mediante un poco di mercurio nel quale pescava anche un nastro verticale di rame, come

è indicato nella figura.

La circolazione dell'aria tra l'interno dell'isolatore a vuoto e l'ambiente, era impedita da alcuni batuffoli di lana che chiudevano la bocca dell'isolatore stesso. In tal modo la protezione dall'ambiente era molto superiore a quella che — a parità di condizioni — si aveva con gli apparecchi già adoperati da me e dal Magri nel citato lavoro.

Oltre a questi calorimetri a solenoidi, ne vennero anche adoperati due fatti alla stessa maniera e contenenti, invece del solenoide, un metro di filo disteso in linea retta da un estremo all'altro del tubo calorimetrico.

Anch'essi venivano protetti dall'ambiente per mezzo di un lungo isolatore a vuoto.

Le dimensioni dei vari calorimetri erano le seguenti:

CALORIMETRI A SOLENOIDE.

	Solenoido 1	Solenoido 2	Solenoido 3	Solenoido 4
Spessore del filo cm.	0,078	0,078	0,097	0,097
Diametro esterno delle spire cm. . .	1,52	1,52	1,72	1,72
Numero totale delle spire	188	104	163	91
Lunghezza del solenoide cm. . . .	24,5	25,0	24,5	24,5

CALORIMETRI A FILO RETTILINEO.

	Calorimetro 1	Calorimetro 2
Spessore del filo cm.	0,078	0,097
Lunghezza totale del filo cm . .	105	105

Qualche ora avanti il principio delle esperienze si abbassava il bicchierino A e, scaldando con le mani il bulbo cilindrico del calorimetro, si espelleva dall'estremo del cannello capillare una certa quantità di toluolo; indi si aspettava che il menisco del liquido nel cannello fosse disceso sino quasi alla base del medesimo, ed allora si cominciava l'esperienza.

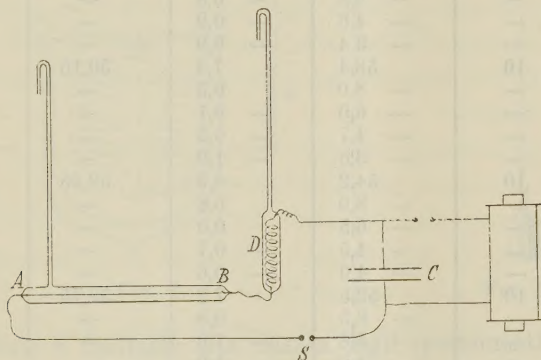


FIG. 2.

3. La disposizione generale degli apparecchi è rappresentata schematicamente dalla figura 2.

Un calorimetro a filo rettilineo AB ed uno a solenoide D formato con filo dello stesso spessore, erano posti in serie, e costituivano il circuito di scarica di un condensatore C. In tale circuito si facevano passare parecchie scariche consecutive, il cui numero si faceva variare da caso a caso, in maniera da aversi nei due cannelli capillari spostamenti di parecchi millimetri nel menisco liquido. Le letture delle posizioni di tale menisco erano fatte a distanza con un cannocchiale sopra una scala millimetrata tracciata su cartoncino e fissa al cannello. Esse si succedevano ad intervalli uguali di minuto in minuto; la produzione delle scariche si faceva avvenire tra due letture consecutive e generalmente durava circa 30 secondi.

Si teneva conto degli scambi di calore tra i calorimetri e gl'isolatori a vuoto, correggendo lo spostamento avvenuto in ciascun minuto in cui erano passate le scariche, col sottrarre (algebricamente) da esso la media dei due spostamenti che erano avvenuti nel minuto antecedente e nel susseguente. Come esempio di tali letture, riporto una serie di misure eseguite coi calo-

rimetri 1 ed I, disposti, come nella fig. 2, nel circuito di scarica di un condensatore a lastre di vetro.

La distanza esplosiva dello spinterometro S era di 2 mm.

Tempo in minuti	Numero di scariche avvenute nel minuto precedente	Spostamento del menisco		Spostamenti corretti del menisco	
		nel calorimetro a solenoidi	nel calorimetro rettilineo	nel calorimetro a solenoidi	nel calorimetro rettilineo
0	—	— 3,2	— 1,1	—	—
1	—	— 3,3	— 1,0	—	—
2	—	55,7	7,0	61,25	7,4
3	10	— 7,8	0,2	—	—
4	—	— 6,8	— 0,8	—	—
5	—	— 4,6	— 0,9	—	—
6	—	— 3,4	— 0,9	—	—
7	10	53,4	7,4	59,10	7,7
8	—	— 8,0	0,3	—	—
9	—	— 6,0	— 0,1	—	—
10	—	— 4,7	— 0,5	—	—
11	—	— 3,5	— 1,0	—	—
12	10	54,2	6,9	59,95	7,0
13	—	— 8,0	0,8	—	—
14	—	— 6,5	0,0	—	—
15	—	— 4,5	— 0,7	—	—
16	—	— 4,0	— 0,6	—	—
17	10	53,5	7,2	59,75	7,1
18	—	— 8,5	0,8	—	—
19	—	— 6,8	— 1,0	—	—
20	—	— 4,8	— 1,2	—	—
21	—	— 3,9	— 0,7	—	—
22	10	56,6	7,3	62,45	7,3
23	—	— 7,8	0,7	—	—
24	—	— 7,0	— 0,6	—	—
25	—	— 4,6	— 0,9	—	—
26	—	— 3,8	— 1,2	—	—
27	10	55,6	7,3	61,8	7,6
28	—	— 8,6	0,6	—	—
29	—	— 6,0	— 1,0	—	—
30	—	— 4,5	— 1,4	—	—

4. Nel corso di queste misure, allo scopo di rendere possibile il ricambio dei solenoidi in uno stesso calorimetro — poichè il difetto del metodo descritto era la poca speditezza — ho anche adoperato dei calorimetri ad aria, sopprimendo così il toluolo. Ciascuno di essi era semplicemente formato (fig. 3) da un isolatore a vuoto a doppia parete, chiuso in cima da un cappello di vetro pur esso a doppia parete, il quale sorreggeva per i suoi estremi uno dei solenoidi ed era sormontato da un sottile cannello di vetro *a*. Quest'ultimo comunicava per mezzo di un tubicino *b* (fig. 4) con un sensibilissimo manometro metallico costituito da una pila di scatolette, a superficie ondulata, *c, c', c'', c'''*, ... espressamente costruite, del genere di quelle che si trovano nei barometri registratori Richard. La pila era protetta dall'ambiente mediante un isolatore a vuoto.

Gli spostamenti verticali della scatola superiore del manometro venivano comunicati ad un piccolo peso P appoggiato sulla scatola medesima; questo — per mezzo di un filo di bozzolo (fig. 5) — trasmetteva i movimenti ad una leva BCD , sul cui asse MN , appoggiato sopra due prismi di acciaio, era

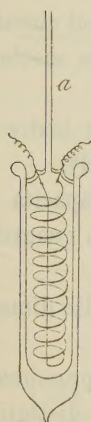


FIG. 3.

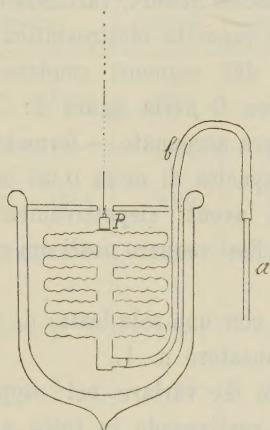


FIG. 4.

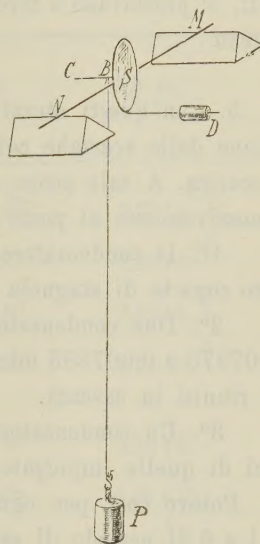


FIG. 5.

fissato uno specchio S destinato alla misura degli spostamenti per lettura a riflessione con cannocchiale e scala.

A titolo di esempio riporto qui una serie di determinazioni fatte col solenoide 1^{bis}, di dimensioni approssimativamente uguali a quelle del solenoide 1.

Tempi	Scintille	Lettura	Deviazione	Deviazione corretta
0	5	397,9	—	—
1		397,9	0,0	—
2		397,8	—	—
3		397,7	—	—
4		397,2	+ 0,5	—
5	5	399,0	+ 8,2	8,4
6		390,0	— 1,0	—
7		390,3	—	—
8		390,3	—	—
9		390,3	0	—
10	5	381,1	+ 9,2	9,8
11		382,3	— 1,2	—
12		382,8	—	—
13		382,9	—	—

Tempi	Scintille	Lettura	Deviazione	Deviazione corretta
14	5	382,9	0	—
15		374,0	+ 8,9	9,4
16		375,0	1,0	—
17		375,5	—	—
18		375,5	—	—
19	5	375,5	0	—
20		366,2	+ 9,3	9,75
21		367,1	— 0,9	—
22		367,3	—	—
23		367,5	—	—
24	5	367,4	+ 0,1	—
25		359,0	+ 8,4	8,9
26		360,1	+ 1	—

Dal confronto di questa tabella con quella di pag. 220 risulta che gli apparecchi così costruiti, usati con speciali cure, presentano una sensibilità non superiore, ma soltanto comparabile a quella dei calorimetri a toluolo. Essi per altra parte, offrendo il vantaggio del rapido ricambio dei solenoidi, si prestavano a fare con sollecitudine il controllo dell'andamento del fenomeno.

5. Con questi mezzi ho fatto molte misure, variando il periodo di oscillazione delle scariche col variare la capacità elettrostatica posta nel circuito di scarica. A tale scopo disponevo dei seguenti condensatori che mettevo successivamente al posto indicato con C nella figura 2:

1°. Il condensatore — già sopra accennato — formato con 34 lastre di vetro coperte di stagnola e della capacità di circa 0,06 microfarady.

2°. Due condensatori ad aria aventi rispettivamente la capacità di 0,007976 e 0,007885 microfaraday. Essi vennero usati ora riuniti in quantità, ora riuniti in cascata.

3°. Un condensatore formato con una sola lastra di vetro delle dimensioni di quelle impiegate pel condensatore n. 1.

Potevo così per ogni solenoide far variare nel rapporto approssimato di 1 a 6 il periodo di oscillazione, realizzando in tutto 4 periodi distinti.

Nella tabella finale sono riassunti i risultati delle esperienze. In essa i numeri posti nelle colonne 3^a e 4^a sono le medie di numerose determinazioni, fra loro concordanti entro i limiti del 3 %.

Le quantità di calore sono misurate in una unità convenzionale che corrisponde al calore svolto in ciascun calorimetro da una corrente continua di $\frac{1}{2}$ ampère, attraversante il circuito per 30 secondi. Così, nel fare il quoziente fra i numeri di quelle due colonne, non entrano più in conto le lunghezze dei fili posti nel calorimetro a solenoide e in quello a filo rettilineo, e tale quoziente, registrato nella colonna 5^a, dà senz'altro il rapporto tra la resistenza R del rispettivo solenoide, e la resistenza che avrebbe il filo che lo compone se fosse disteso in linea retta.

Il periodo di oscillazione T, nel caso in cui il circuito di scarica era formato dal solenoide 1 e dal filo rettilineo I, è stato misurato direttamente, fotografando le scintille, col metodo dello specchio rotante, per ciascuno dei quattro condensatori che venivano posti nel circuito di scarica. Dai mutui rapporti dei quattro periodi relativi a questo caso, si è dedotto il valore dei rapporti dei corrispondenti 4 periodi relativi ai casi in cui si ripetevano le determinazioni, variando soltanto i calorimetri posti in circuito. La cognizione di questi rapporti poteva nel caso mio rimpiazzare quella, più laboriosa ad ottenersi, dei valori assoluti dei periodi medesimi, perchè a me bastava determinare, a meno di un coefficiente di proporzionalità, le espressioni registrate nell'ultima colonna. È così che, a conferma dei miei risultati

teorici, io non mi sono preoccupato che di verificare la costanza dell'espressione $\frac{R}{R'} \sqrt[4]{T}$, ma non il valore assoluto dell'espressione medesima.

Per questa ragione nella 2^a colonna i periodi sono dati a meno di fattori costanti K, K', K'', \dots

Resistenze confrontate	Periodo di oscillazione delle scariche	Calore svolto nel solenoido	Calore svolto nel filo rettilineo	$\frac{R}{R'}$	$\frac{R}{R'} \sqrt[4]{T}$
1 con I	$8,2 \times 10^{-6}$	2,01	1,27	1,58	$2,67 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
	$4,5 \times 10^{-6}$	2,04	1,15	1,77	$2,59 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
	$2,3 \times 10^{-6}$	2,09	1,03	2,00	$2,50 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
	$1,4 \times 10^{-6}$	2,76	1,20	2,30	$2,51 \cdot 10^{-\frac{3}{2}}$
2 con I	$8,2 \times K$	1,56	1,30	1,20	$2,93 \sqrt[4]{K}$
	$4,5 \times K$	1,43	1,10	1,30	$1,89 \sqrt[4]{K}$
	$2,5 \times K$	1,89	1,22	1,55	$1,91 \sqrt[4]{K}$
	$1,4 \times K$	1,57	0,94	1,67	$1,82 \sqrt[4]{K}$
3 con II	$8,2 \times K'$	2,20	1,43	1,54	$2,60 \sqrt[4]{K'}$
	$4,5 \times K'$	1,70	0,97	1,75	$2,55 \sqrt[4]{K'}$
	$2,5 \times K'$	1,91	0,95	2,01	$2,47 \sqrt[4]{K'}$
	$1,4 \times K'$	2,68	1,14	2,35	$2,56 \sqrt[4]{K'}$
4 con II	$8,2 \times K''$	1,27	1,08	1,18	$2,00 \sqrt[4]{K''}$
	$4,5 \times K''$	1,25	0,94	1,33	$1,94 \sqrt[4]{K''}$
	$2,3 \times K''$	1,73	1,18	1,47	$1,69 \sqrt[4]{K''}$
	$1,4 \times K''$	1,67	0,98	1,71	$1,86 \sqrt[4]{K''}$

Osservando i numeri dell'ultima colonna si vede che la proporzionalità del rapporto $\frac{R}{R'}$ alla radice quarta della frequenza può ritenersi verificata con un'approssimazione vicina a quella che si può richiedere in siffatte misure sperimentali.

È probabile che lo smorzamento delle oscillazioni complichino notevolmente il fenomeno ed impedisca una migliore concordanza tra la teoria e l'esperienza.

Fisica. — *Studi di radioattività*. Nota del Corrispondente A. BATTELLI e di A. OCCHIALINI e S. CHELLA.

1. Qualche anno addietro intraprendemmo una serie di ricerche sulla radioattività delle acque e dei gas di vari luoghi della Toscana; ma da parecchio tempo la nostra attenzione venne soprattutto fermata sullo studio dei gas emananti dalle acque di S. Giuliano, per la straordinaria azione radioattiva che essi ci rivelarono.

Purtroppo questo studio esige mezzi superiori a quelli finora consentiti al nostro laboratorio, e per ciò non abbiamo potuto sul momento condurlo fino alla meta ultima che ci siamo proposta. Tuttavia le conclusioni alle quali siamo giunti ci sembrano tanto notevoli, da indurci a pubblicarle in questa Nota preventiva.

Le acque di S. Giuliano, per la temperatura alla quale sgorgano e per i materiali che contengono disciolti ritenute per secolare tradizione curative, sembrano avere origine molto profonda. Esse scaturiscono da alcune polle situate in vicinanza del paese di S. Giuliano e sono distribuite in due stabilimenti balneari; si raccolgono dalle loro sorgenti naturali in apposite vasche alla temperatura di 40° C. circa, e abbandonano parte dei gas in esse disciolti in bolle rare e poco voluminose che gorgogliano attraverso la massa dell'acqua.

La composizione di queste acque fu determinata da vari chimici in varie epoche; nel 1850 fu analizzata dal prof. Piria, nel 1874 dall'Orosi e recentemente dal prof. Grimaldi del Laboratorio di Chimica del Municipio di Siena.

Le diverse analisi indicano una composizione quasi costante di queste acque nell'intervallo di 50 anni: quella del prof. Grimaldi, eseguita nel 1900, dà per il contenuto in gas disciolti in un litro d'acqua:

Anidride carbonica	cc. 84,65
Ossigeno	" 3,13
Azoto	" 12,22

In questa analisi i gas sono stati estratti dall'acqua mediante l'ebullizione; ma il gas che si sviluppa spontaneamente nell'atto in cui l'acqua scaturisce dalle polle ha una composizione ben diversa. Secondo l'Orosi infatti esso contiene sopra un litro di miscuglio:

Anidride carbonica	cc. 130
Ossigeno	" 40
Azoto	" 830.

2. I nostri saggi di radioattività furono iniziati col noto metodo elettroscopico dei sigg. Elster e Geitel.

Per precisare le condizioni in cui vennero eseguite le nostre esperienze e per rendere possibili i confronti delle nostre misure con quelle di altri sperimentatori, ci sembra utile notare espressamente che l'elettroscopio era del tipo Exner a foglia d'oro con un dispersore cilindrico rinchiuso in una campana di zinco. L'elettroscopio così montato aveva una capacità di circa 25 unità elettrostatiche.

Lo stesso apparecchio serviva alle misura della radioattività del gas e di quella dell'acqua: per misurare la radioattività del gas non si faceva altro che far circolare quest'ultimo dentro la campana di zinco, la quale a tal uopo era munita di due rubinetti, uno di entrata e l'altro di uscita; per la misura della radioattività dell'acqua, si introduceva questa in un recipiente anulare che circondava l'asta del dispersore e posava sullo stesso sostegno che reggeva la campana di zinco.

La dispersione dell'acqua dei due stabilimenti balneari è stata misurata introducendo nell'apparecchio $\frac{1}{2}$ litro d'acqua, ed è stata trovata in media di 55 Volta per ora.

Introducendo invece circa 10 litri di gas nella campana dell'elettroscopio, si ebbe in media una dispersione di 1200 Volta per ora.

Se si pensa che secondo l'analisi surriferita nel mezzo litro d'acqua sottoposto all'esperienza sono contenuti circa 50 cc. di gas, e che questi introdotti soli nell'apparecchio avrebbero dato una dispersione di 60 Volta per ora, troviamo che la radioattività dell'acqua è tutta da attribuirsi al gas che essa contiene disciolto.

Data la grandissima radioattività di queste acque, ci sembrò importante fare un'analisi, la quale potesse darci qualche indicazione sulla natura del materiale che provocava la radioattività stessa.

3. Anzitutto era facile riconoscere se la radioattività fosse dovuta a torio, o ad attinio; poichè, tenendo conto del fatto che le emanazioni di questi elementi non durano che pochi minuti, bastava lasciar soggiornare il gas nel gasometro per circa mezz'ora per essere sicuri che esso non dovesse contenere più gli elementi predetti. E siccome dopo un tal tempo il gas invece conservava intatta la sua radioattività, questa non poteva essere dovuta che ad emanazione di radio o a quella di qualche elemento sconosciuto.

Per decidere su questo punto non restava che studiare la legge di decremento dell'attività del gas e quella della radioattività indotta sui corpi metallici, e confrontarle con le leggi analoghe relative al radio.

Per lo studio della legge di decremento dell'attività del gas si operava nel modo seguente: dopo aver accumulato in un gasometro una certa quan-

tà di gas, se ne misurava la dispersione giorno per giorno introducendolo nella campana dell'elettroscopio in quantità determinata (circa 1000 cm³).

I risultati di una determinazione sono riportati nella seguente tabella:

Età del gas	Dispersione del gas in Volta per ora
1 ^a 1 ^h	786
2 ^a 2 ^h	611
2 ^a 23 ^h	501
3 ^a 18 ^h	454
6 ^a 16 ^h	316
7 ^a 14 ^h	288
8 ^a 14 ^h	253

La dispersione decresce col tempo secondo una legge rappresentata abbastanza bene dalla formula esponenziale

$$I = I_0 e^{-\lambda t}$$

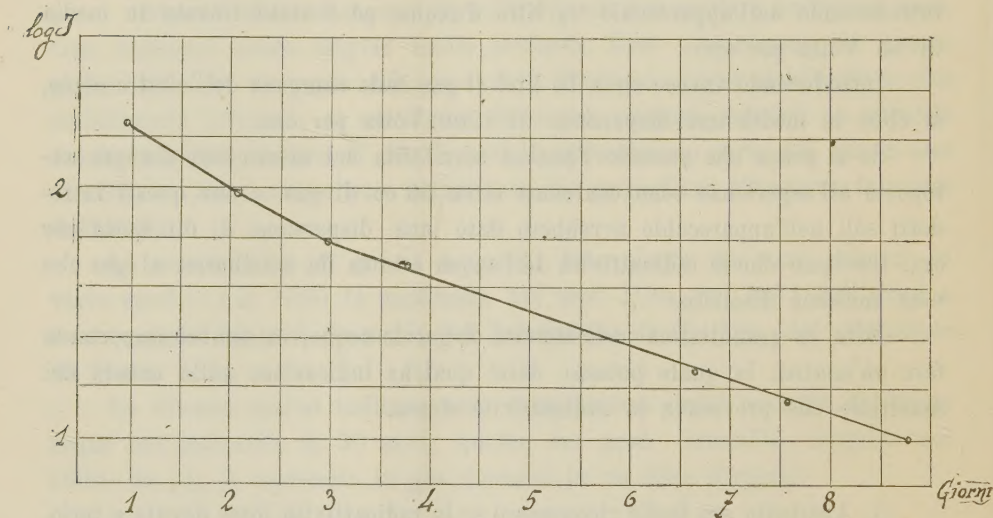


FIG. 1.

Infatti, portando come ascisse i tempi e come ordinate i logaritmi delle attività (dispersione in Volta per ora), si ottiene la linea tracciata nella fig. 1, che dal terzo giorno in poi assume un andamento sensibilmente rettilineo.

Non tenendo conto del tratto iniziale e considerando soltanto i valori compresi nel tratto della curva che ha andamento esponenziale, si trova che l'attività dell'emanazione radioattiva contenuta nel gas di S. Giuliano si riduce a metà in 6 giorni, mentre quella del radio si riduce a metà in 4 giorni. In altre parole, il valore della costante di tempo $\frac{1}{\lambda}$ dedotto dalla

formula precedente risulta di 8^g e 15^h, mentre quello della costante di tempo del radio è di 5^g e 13^h.

La radioattività indotta fu misurata in varî modi. Si incominciò col far soggiornare il gas dentro una campana metallica per circa mezz'ora, dopo di che si areava abbondantemente la campana stessa e si misurava la radioattività che le rimaneva; oppure si lasciava un dispersore metallico dell'elettroscopio sospeso per un giorno sopra una delle vasche a cui faceva capo la polla; o anche si attivarono pezzi di metallo mantenendoli ad alto potenziale negativo dentro una campana piena di gas raccolto dalle polle.

Fu anche tentato di radioattivare un pezzo di carbone messo come catodo

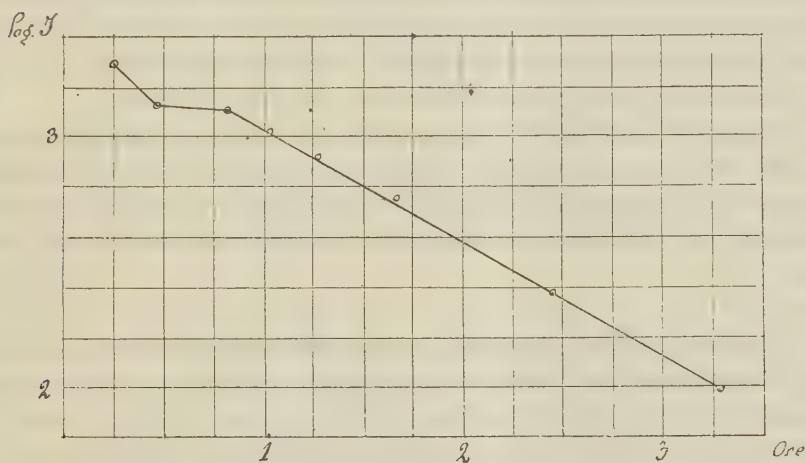


FIG. 2.

in un bagno d'acqua sottoposta ad elettrolisi, ma l'attività assunta in questo caso fu sempre troppo piccola per poter fare una misura attendibile della costante di tempo.

In tutti gli altri casi però le misure riuscirono bene e dettero sempre valori concordanti. Anche la radioattività indotta dopo qualche tempo decresce con legge esponenziale e si riduce a metà dopo 37 minuti, come si vede dalla fig. 2 relativa ad una determinazione, mentre quella dovuta al radio diviene metà dopo 28 minuti.

Ciò vale quanto dire che la costante di tempo $\frac{1}{\lambda}$ che si deduce dalla formula esponenziale

$$I = I_0 e^{-\lambda t}$$

è, per la radioattività indotta dai gas di S. Giuliano di 54 minuti, mentre quella del radio è di 41 minuti.

Altre determinazioni della radioattività indotta sono state fatte con gli stessi metodi, e si è sempre trovato per $\frac{1}{\lambda}$ un valore superiore a quello corrispondente al radio; e tutti i valori insieme danno una media che non differisce di più del 4 % dal valore delle singole determinazioni.

Prima di asserire che la costante di tempo dell'emanazione e della radioattività indotta delle acque di S. Giuliano sono diverse dai corrispondenti elementi del radio, abbiamo voluto accertarci che nessun errore sistematico si era introdotto nelle nostre esperienze. Per questo, gli stessi apparecchi furono adoperati per la misura della radioattività indotta da una soluzione di bario-radifero. Furono prese le stesse precauzioni e adoperati gli stessi metodi che avevamo seguito nelle misure precedenti; ma in questo caso trovammo che la radioattività del radio si riduceva a metà del valore dopo 28 minuti, conformemente a quanto avevano stabilito i Curie e Rutherford.

Possiamo dunque avere la completa sicurezza che le misure delle costanti di tempo dell'emanazione contenuta nelle acque di S. Giuliano e della radioattività indotta da questa, sono diverse da quelle che si osservano per il radio di quantità non attribuibili nè ad errori sistematici, nè ad errori di osservazione.

4. Ricontrata in modo così singolare la radioattività delle acque di S. Giuliano, ci accingemmo a studiarne l'emanazione radioattiva per vedere se presentasse proprietà atte a identificarla. Questa ricerca portava con sè parecchie difficoltà, perchè i gas disciolti nell'acqua non l'abbandonavano se non in quantità troppo piccola per lo scopo cui tendevamo, e perchè in massima parte erano costituiti da anidride carbonica che bisognava eliminare nel modo più completo.

Per estrarre i gas dall'acqua si ricorse dapprima al riscaldamento: l'acqua presa dalle polle era posta entro una caldaia ed era riscaldata fino quasi all'ebullizione, e i gas uscenti erano raccolti in un gasometro della capacità di circa un metro cubo, dopo essere stati liberati dal vapore d'acqua attraverso un serpentino refrigerante.

Il gas residuo era un miscuglio di anidride carbonica e azoto in cui la prima, secondo le analisi riferite più sopra, rappresenta il 90 % del volume totale.

Volendo condensare l'emanazione era necessario un ingente volume di gas, e la depurazione di questo dall'anidride carbonica per mezzo degli ordinari processi di assorbimento coll'idrato sodico avrebbe portato una spesa considerevole.

Preferimmo quindi ricorrere, per questa separazione, a un metodo fisico, liquefacendo l'anidride carbonica per la massima parte e riserbando all'assorbimento sull'idrato sodico gli ultimi residui; e con ciò, come apparirà chiaro

in seguito, si realizzava anche il vantaggio di non far seguire al gas un cammino troppo lungo, ove, venendo a contatto con una considerevole quantità di materiali, poteva perdere le esigue tracce costituenti l'emanazione.

Per questo il miscuglio gassoso veniva compresso a 100 atmosfere dentro un recipiente di rame di piccola capacità mantenuto ad una temperatura inferiore a 20° C. A questa temperatura e a quella pressione l'anidride carbonica è liquida, e un indicatore apposito ne dà il livello nell'interno. Un rubinetto posto nel fondo di questo recipiente separatore permette di estrarre il liquido appena se ne è accumulata una discreta quantità. Il gas residuo è in prevalenza azoto, e le parti che ancora rimangono di anidride carbonica e di vapore acqueo si eliminano facilmente facendo gorgogliare il gas attraverso a una soluzione di idrato sodico e ad acido solforico.

5. Intanto era per noi di molta importanza poter decidere se l'emanazione radioattiva delle nostre acque era tale, da non rendere inutile il trattamento dei molti metri cubi di gas necessari all'accumulazione della quantità di emanazione che si richiedeva per lo studio delle più specifiche proprietà.

Per avere un criterio su ciò, volemmo tentare in condizioni convenienti la condensazione della nostra emanazione sulla blenda di Sidot. D'altra parte per rivelare l'emanazione sopra il solfuro di zinco, data la sensibilità di questa sostanza, stimammo non necessaria la grande quantità di gas che si poteva liberare coll'ebullizione; per ciò al metodo d'estrazione già descritto, sostituimmo un altro metodo consistente nel portare il gas in un ambiente assai rarefatto e dopo parecchi tentativi riuscimmo a montare un apparecchio che funzionò sempre egregiamente. Nelle sue linee generali esso era costituito così: una pompa aspirava dalla polla l'acqua fino all'altezza di 8 metri circa dentro un recipiente di vetro R (fig. 3), nel quale essa abbandonava i gas per la rarefazione che ivi trovavasi. Il recipiente predetto era munito alla bocca di una ghiera di ottone G, nella quale si innestava un tubo di piombo s che all'altra estremità pescava nell'acqua della polla. La ghiera stessa era attraversata da due tubi p ed f, dei quali il primo si spingeva fino alla sommità del recipiente di vetro ed era collegato alla pompa di aspirazione, il secondo arrivava fino a metà dell'altezza del recipiente e immetteva dall'altra parte in un tino posto dentro una fogna ad un livello più basso dell'acqua della polla. Così l'acqua di mano in mano che arrivava al recipiente di vetro R si scaricava nella fogna lungo il tubo P, rinnovandosi continuamente.

Il gas depurato dall'anidride carbonica e dal vapore d'acqua, venne fatto passare nell'apparecchio a condensazione rappresentato nella fig. 4. In una provetta A spalmata nell'interno di blenda di Sidot e munita nella sua parte

superiore di una tubulatura laterale *a*, è introdotto un tubo di vetro *b* che, attraverso un tappo che chiude la provetta, arriva fino quasi al fondo di essa. L'apparecchio è immerso dentro l'aria liquida contenuta in un recipiente di Dewar *C*. Il gas entra pel tubo *b*, arriva fino al fondo della provetta e risale in quest'ultima per uscire dalla tubulatura *a*.

Ma l'emanazione alla temperatura dell'aria liquida si condensa e accumulandosi nella provetta finisce per dare alla blenda di Sidot una forte luminosità.

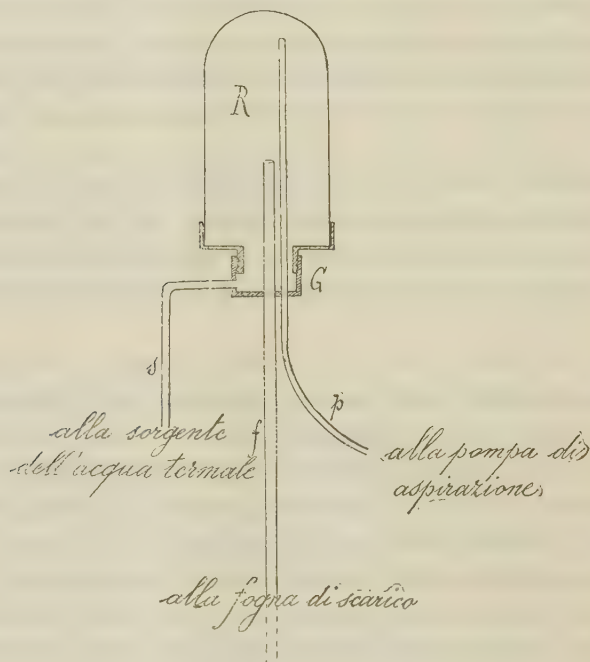


FIG. 3.

Tale luminosità appariva circa dopo due ore che il gas aveva cominciato a passare, e per tutto il tempo impiegato in questo lavoro di condensazione (circa 60 ore di seguito) cresceva continuamente e all'ultimo raggiungeva una intensità notevolissima, tanto da essere perfettamente visibile dai punti più lontani di una vasta sala e da permettere la lettura di un orologio posto vicino al tubo.

Un tubetto simile mantenuto nell'aria liquida conservava il suo splendore inalterato per molte ore. La diminuzione della luminosità del tubo era invece molto rapida allorchè si lasciava il tubo a temperatura ordinaria. In questo caso bastavano 20 minuti perchè ogni traccia di luminosità sparisse.

Insomma questa emanazione si presenta come un gas molto volatile e molto diffusibile.

6. La grande diffusibilità di questa emanazione si può constatare anche mediante un'altra esperienza suggeritaci dalle ricerche di Curie sopra l'emanazione del bromuro di radio puro.

Fu presa un'ampolla di vetro (fig. 5) munita di due bulbi A e B messi in comunicazione mediante un tubo di vetro. Ambedue i bulbi sono spal-

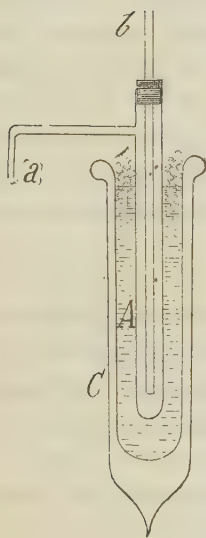


FIG. 4.

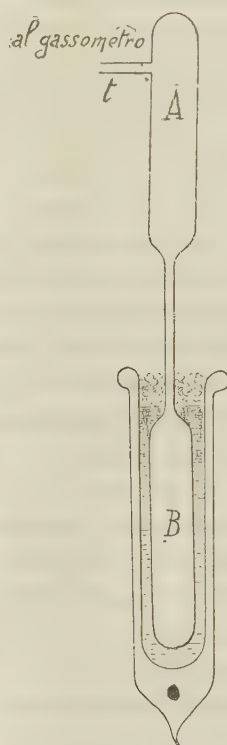


FIG. 5.

mati di blenda di Sidot all'interno; quello superiore è munito di una tubulatura, mediante la quale si può mettere in comunicazione con un gasometro, l'altro è chiuso ed è mantenuto immerso nell'aria liquida.

Stabilita la comunicazione dell'apparecchio col gasometro contenente i gas estratti dalle acque, si vede, dopo circa un'ora, una luminosità incerta che dalla sommità del bulbo superiore si propaga in tutto il bulbo stesso invadendo il tubetto di comunicazione e dirigendosi verso il bulbo sottostante.

In capo a circa tre ore la luminosità del bulbo superiore ha raggiunto il suo massimo; essa è notevolmente più debole di quella vista nell'esperienza precedente, ma tuttavia è visibilissima. Però lo splendore è molto

Per poter giungere a conclusioni precise è necessario associare a queste ricerche l'analisi spettrale dell'emanazione stessa e lo studio delle sue proprietà fisiche; le esperienze fatte fin qui ci assicurano che una ricerca in questo senso non può mancare di successo, quando venga affrontata con mezzi adeguati.

Ora ci stiamo disponendo per questa seconda parte dello studio e, i risultati di queste investigazioni ulteriori costituiranno l'argomento di una futura pubblicazione.

Patologia. — *Sopra alcune condizioni necessarie per aversi la scomposizione in vitro del virus rabido col mezzo del radio.*
Sesta Comunicazione preventiva del Socio prof. GUIDO TIZZONI e del dott. ALESSANDRO BONGIOVANNI.

In una precedente nostra comunicazione ⁽¹⁾ noi abbiamo stabilito, che l'azione scomponente esercitata dal radio sul virus rabido in vitro, è dovuta solo alle emanazioni, e che le radiazioni non vi prendono alcuna parte. Infatti noi abbiamo provato che manca qualsiasi scomposizione del virus rabido fisso, il quale perciò conserva inalterata tutta la sua potenza, quando si escludono completamente le emanazioni e si sottopone l'emulsione di sistema nervoso alle sole radiazioni. Ciò abbiamo ottenuto nel modo più rigoroso possibile chiudendo ermeticamente l'apparecchio col radio in una scatola di piombo avente una apertura circolare in corrispondenza della superficie radiante, sulla quale era saldato con mastice a caldo un sottilissimo vetrino coprioggetti per il libero passaggio delle radiazioni.

Anche abbiamo rilevato in una recente Nota critica ⁽²⁾, che la scomposizione del virus rabido per opera del radio, avviene solamente sotto condizioni ben determinate; a riguardo delle quali ci limitammo a dire, in generale, che il dispositivo dell'apparecchio deve esser tale da permettere la minor dispersione delle emanazioni, che la emulsione di sistema nervoso, dato il debole potere di penetrazione delle emanazioni, deve esser quanto più sottile è possibile, meglio se filtrata per carta, finalmente che la colonna liquida contenente il virus deve avere la minor altezza e la maggior superficie possibile; ciò al fine di favorire il libero contatto fra le emanazioni e la poltiglia di sistema nervoso, in modo che nessuna parte di essa sfugga alla loro azione.

⁽¹⁾ *Intorno al meccanismo d'azione del radio sul virus rabido*, 5^a Comunicazione preventiva. R. Accad. delle Scienze di Bologna, Sed. 1° apr. 1906.

⁽²⁾ *Intorno alla azione del radio sul virus rabido; una breve risposta ai nostri contraddittori*. Gaz. degli Ospitali ecc. n. 63, anno 1906.

Ma questo non è tutto; vi è ancora qualche altra condizione molto importante da realizzare per il buon esito dello esperimento; condizione sulla quale ci piace in particolar modo richiamare oggi l'attenzione degli scienziati, anche perchè questi, nella foga di ripetere le nostre ricerche, non abbiano a trascurare ciò che è assolutamente indispensabile per assicurarne il risultato.

E per prima vogliamo ricordare *che l'apertura della provetta contenente il virus esposto al radio deve esser libera o chiusa semplicemente con tappo di cotone.*

Infatti, indipendentemente dall'altra condizione di cui fra breve sarà tenuto parola, noi abbiamo provato che basta *chiudere ermeticamente* l'apertura della provetta nella quale è contenuta l'emulsione di virus fisso esposta al radio, perchè questa conservi inalterata tutta la sua virulenza, anche quando per ogni altra parte si soddisfaccia alle migliori condizioni di esperimento e si prolunghi oltre il necessario il tempo della posa.

Ciò serve a riprova del fatto fondamentale sopra citato, cioè che la scomposizione in vitro del virus rabido avviene esclusivamente per opera delle emanazioni; inoltre ci dimostra *che queste arrivano alla emulsione di sistema nervoso passando per l'apertura della provetta in cui essa è contenuta.*

Infatti, tanto vale escludere la fuoriescita delle emanazioni dall'apparecchio col radio, come era praticato nelle nostre prove antecedenti, quanto impedire con la chiusura della provetta contenente l'emulsione rabida, che le emanazioni stesse vengano in contatto con la poltiglia di sistema nervoso; il risultato deve esser sempre identico, cioè, per l'esclusione delle emanazioni, il virus deve in ambidue i casi conservare inalterata ogni sua attività. E poichè nel secondo caso la natura della provetta e la sottigliezza della sua parete erano sempre tali da permettere il passaggio delle radiazioni, almeno di quelle più importanti (β e γ); e poichè la minore loro intensità, dato il maggior ostacolo da vincere, era d'altro lato compensata ad esuberanza da una maggior durata di esposizione al radio, così con questi nuovi risultati si veniva pure a confermare che le radiazioni non prendono alcuna parte nella scomposizione del virus rabido contenuto nella materia morta.

Una seconda condizione, altrettanto interessante per la buona riuscita dello esperimento, riguarda *la natura della provetta* in cui il virus da esporsi al radio è contenuto.

E qui diciamo subito che noi in tutti i nostri esperimenti, fatti con bromuro di radio allo stato solido, abbiamo sempre usato *provette di alluminio* a fondo piano, alte 112 mm. con spessore della parete di 0,3 mm., del fondo di 0.03.

Ora, se a questa provetta di alluminio se ne sostituiva *una di vetro* a parete sottile, e perfettamente eguale alla precedente per forma e dimen-

sioni, il risultato era del tutto differente; cioè, mentre con la provetta di alluminio in sei ore si otteneva costantemente la scomposizione completa del virus rabido esposto al radio, che riesciva del tutto innocuo quando era provato sotto la dura madre del coniglio, invece lo stesso virus, per quanto si usasse il medesimo dispositivo e lo stesso tempo di esposizione, od anche un tempo assai maggiore, conservava inalterata ogni sua attività, quando alla provetta di alluminio si sostituiva nell'apparecchio una provetta di vetro.

E con ciò si comprendono benissimo molti degli insuccessi avuti da altri, i quali sperimentando, come noi, con bromuro di radio allo stato solido, contenuto nelle solite scatolette metalliche o di ebanite, si valsero poi, per la esposizione del virus, di tubi di vetro anzi che di alluminio.

Aggiungiamo finalmente che tali fatti tolgono molto valore alle esperienze di Rehns, le quali se rimangono ancora giuste nella loro prova positiva, cioè sulla efficacia scomponente delle emanazioni, non rimangono altrettanto giuste nella prova negativa relativa alle radiazioni, potendo il risultato ottenuto al riguardo dipendere, tanto dalla distanza in cui la provetta col virus venne mantenuta dalla superficie radiante, quanto dall'essere il virus stesso contenuto entro provetta di vetro; quindi non sono per niente legittime le illazioni che da queste esperienze si vogliono trarre.

Ora, dopo questo, si potrebbe pensare che la natura della provetta avesse una influenza diretta sulla scomposizione del virus, o quanto meno che le emanazioni agissero con l'intermezzo del metallo di cui è costituita la stessa provetta di alluminio. Ma a togliere ogni dubbio in proposito, basta appena ricordare che il virus rabido, se non è sottoposto alla azione del radio, può esser mantenuto in provette di alluminio per sei ore ed anche più, senza che subisca modificazione alcuna; e che lo stesso virus può esser facilmente scomposto anche *entro provette di vetro*, quando vi si facciano pervenire direttamente le emanazioni che si sprigionano *da soluzioni di sali di radio* contenute in una provetta che si trova in comunicazione con la precedente mediante tubo ad U.

Lo stesso si può ottenere facendo gorgogliare lentamente nel virus contenuto in un tubo di vetro le emanazioni che si sprigionano dall'apparecchio col radio allo stato solido, trascinate, mediante una conveniente aspirazione, da una debole corrente di aria; ma in questo caso, sia per la mescolanza delle emanazioni coll'aria, sia perchè il loro contatto con la poltiglia nervosa è meno intimo, occorre un tempo maggiore per ottenere la scomposizione completa del virus rabido.

Quale influenza può dunque esercitare sul fenomeno in questione la natura della parete della provetta in cui il virus è contenuto? È noto come le emanazioni che fuoriescono dall'apparecchio col radio si comportano come un gas pesante, quindi si elevano solo a pochi centimetri di altezza dalla superficie radiante e si diffondono preferibilmente in superficie. Dato questo

fatto, è facile comprendere che le emanazioni stesse non possono arrivare fino alla apertura della provetta, che dista sempre 11-12 cm. dalla superficie radiante, ed entrare passivamente nel suo interno sostituendo poco a poco l'aria che la riempie, come avviene appunto quando si usano provette di vetro. Quindi se nel caso in cui ci si vale di provette di alluminio le emanazioni in parola penetrano fino al loro fondo e scompongono il virus rabido che contengono, ciò significa che questo metallo serve in qualche modo al loro trasporto.

Con questo ne viene perciò *la necessità di usare provette di alluminio anzi che di vetro, quando per ottenere la scomposizione del virus rabido ci si serve di sali di radio allo stato solido contenuti nella solita scatola.*

Una conferma dei risultati sopra riferiti l'ottenemmo pure in altra serie di esperienze, nelle quali la metà superiore della provetta di alluminio era sostituita da un sottile tubo di vetro saldato con mastice a caldo nei punti di contatto ed in modo che vi fosse assoluta continuità fra metallo e vetro, tanto nella superficie esterna, quanto nella interna. Infatti, anche in questi casi, il virus contenuto nel fondo di tale provetta non subì nessuna modificazione, per quanto fosse esposto al radio nel modo solito e per il tempo sufficiente ad ottenerne una completa scomposizione. Ciò equivale a dire *che per effetto del tubo di vetro che sostituisce la metà superiore della provetta di alluminio, le emanazioni non arrivano più fino al virus, che conserva così tutto il suo potere patogeno.*

Peraltro, bastava che nella parte di alluminio della provetta, in tutta vicinanza della sua congiunzione col tubo di vetro, fossero praticate due finestre di sufficiente larghezza, perchè le emanazioni arrivassero di nuovo fino alla emulsione di sistema nervoso e ne determinassero la completa scomposizione nel termine di sei ore.

Forse con questo si spiega ancora il fatto già da noi osservato e che allora non sapemmo in alcun modo interpretare, cioè che nelle applicazioni sull'occhio la sostituzione di uno schermo di alluminio al solito schermo di mica dello apparecchio rende negativa la radio-attività del cervello, la quale come fu dimostrato, è determinata dalle emanazioni che per mezzo dell'occhio stesso arrivano ai centri nervosi.

In questo caso le emanazioni sarebbero trattenute dallo schermo di alluminio e più difficilmente od in minor quantità arriverebbero all'occhio; da ciò appunto il risultato negativo ottenuto riguardo alla radio-attività del cervello.

Visto poi da tutte queste ricerche che il virus rabido può essere considerato come un rivelatore della presenza delle emanazioni per la scomposizione che sollecitamente ne subisce; visto che l'alluminio è capace di trasportare queste emanazioni ad una certa distanza e ad una altezza relativa-

mente grande, abbiamo voluto esaminare *se per mezzo dello alluminio si potessero condurre le emanazioni anche nell'interno di una provetta di vetro*. Ecco come abbiamo disposto l'esperimento; una provetta di vetro si introduceva entro una solita provetta di alluminio ed alla apertura di questa si adattava esattamente un tubo a forma conica, pure di alluminio, rientrando nella provetta di vetro fino alla distanza di 10 mm. dal suo fondo; il tubo di alluminio interno poi aveva i bordi della sua apertura inferiore rovesciati in alto in modo da formare una gronda nella quale poteva esser contenuta una certa quantità di poltiglia di sistema nervoso. Così noi potevamo studiare comparativamente gli effetti del radio sul virus rabido in contatto coll'alluminio e su quello in contatto col vetro a breve distanza dal precedente.

Ebbene, in tali ricerche noi abbiamo potuto ripetutamente osservare che il virus contenuto nel fondo della provetta di vetro non risente menomamente l'influenza del radio, mentre quello contenuto nella gronda del tubo interno di alluminio, era scomposto in modo completo dopo la solita esposizione di sei ore.

Ciò significa *che per mezzo dell'alluminio si potevano condurre le emanazioni nell'interno della provetta di vetro fino a breve distanza dal suo fondo, ma che tali emanazioni erano arrestate dal vetro anche nel loro cammino discendente, e non erano nemmeno cedute facilmente all'aria circostante, per cui il virus del fondo della provetta, per quanto a breve distanza dallo alluminio (10 mm.), non subiva nessuna modificazione*.

Con questo si veniva a confermare che l'alluminio vale effettivamente a trasportare le emanazioni a distanze relativamente grandi; inoltre che tali emanazioni sono trattenuate, accumulate, da questo metallo, per il quale sembra abbiano maggiore affinità che per il vetro e l'aria, a cui molto difficilmente sarebbero cedute.

Rimandiamo ad ulteriori ricerche di determinare come si comportino a questo riguardo altri metalli, e di stabilire la natura del fenomeno in parola, se appartenga, cioè, all'ordine dei fenomeni di conduzione, oppure se sia semplicemente un fenomeno di adesione simile a quello che avviene fra alcuni gas e certe superficie.

Per ultimo abbiamo voluto vedere *come si comporta in vitro il virus da strada di fronte al radio*, e quale rapporto passa a tal proposito fra questo ed il virus fisso.

Le esperienze fatte a questo fine ci hanno chiaramente dimostrato, che *il virus di cane è assai più resistente di quello fisso all'azione diretta del radio*. Così, mentre bastano sei ore di esposizione ad un campione di 2 ctg. di radio a 100,000 UR. per scomporre completamente e con assoluta costanza il virus fisso, non sono sufficienti 6, 12, 18 ore di posa per annullare definitivamente con lo stesso campione di radio e nella medesima condizione di esperimento il virus da strada, e ce ne vogliono almeno 24.

Quindi per ottenere sul virus di cane gli stessi effetti che si hanno su quello fisso, occorre una esposizione al radio quattro volte maggiore; ciò che *significa che la resistenza del virus da strada di fronte al radio è quattro volte superiore a quella del virus fisso.*

Questo fatto interessantissimo e contrario ad ogni logica previsione, non può dipendere che da due ragioni; o da una maggior resistenza dei germi che si hanno nelle ultime fasi evolutive del virus da strada di fronte a quelli del virus fisso, o più verosimilmente dalla presenza nel primo di forme endocellulari che mancano nel secondo, e che, data la poca penetrabilità delle emanazioni, più difficilmente verrebbero attaccate da queste.

Nell'ultimo caso la ricerca biologica conforterebbe i risultati della osservazione microscopica, in quanto si riferisce alla presenza nel virus di cane di speciali forme endocellulari (corpi del Negri) ed al significato specifico a queste attribuito.

In ogni modo, *la differente resistenza di fronte al radio delle due varietà di virus rabido, non può derivare che da diversa resistenza dei rispettivi germi in ordine alla loro evoluzione o in ordine alla loro sede.*

Geodesia. — *Sull'espressione generale della gravità all'esterno di un pianeta, del quale una superficie esteriore di equilibrio sia un ellissoide.* Nota di ADOLFO VITERBI, presentata dal Corrispondente P. PIZZETTI.

1. In due Note pubblicate nel 1894 il prof. Pizzetti ⁽¹⁾. calcolò l'espressione del potenziale esterno della risultante dell'attrazione newtoniana (esercitantesi scambievolmente fra le singole particelle) e della forza centrifuga, relativa ad un moto rotatorio uniforme, per un pianeta, il quale, soggetto appunto alle accennate due forze, ammettesse come superficie esterna di equilibrio un ellissoide. L'asse, intorno al quale si compie il summenzionato moto rotatorio, fu dal Pizzetti supposto coincidente con uno degli assi dell'accennato ellissoide, avendo egli considerata la questione sotto il punto di vista che particolarmente interessa la geodesia. Il prof. Pizzetti veniva così a determinare il potenziale, possiamo dire, della gravità, per un ellissoide planetario ⁽²⁾ che si trovasse nelle condizioni accennate: e, dopo fatto ciò,

(1) V. Pizzetti, *Sull'espressione della gravità alla superficie del geoide, supposto ellissoidico*. Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. III, 1° semestre. Il Pizzetti ha poi riprodotto il contenuto di questi lavori nelle sue *Lezioni* (litografate) *sulla teoria meccanica della figura dei pianeti*, tenute nella R. Univ. di Pisa nel 1901-2.

(2) Avvertiamo qui come con le locuzioni: *ellissoide planetario, pianeta di figura ellissoidica*, intenderemo di riferirci sempre e soltanto precisamente ad un pianeta, del quale una superficie esterna di equilibrio sia un ellissoide.

egli dava le formule che servono ad esprimere la gravità e le sue componenti rispetto agli assi del sistema cartesiano, ortogonale, fornito dagli assi dell'ellissoide considerato, per punti situati sopra tale superficie esterna di equilibrio della massa planetaria.

Poco di poi il prof. Morera ⁽¹⁾ determinava un sistema di funzioni (comprese in una più ampia classe di funzioni da lui studiate molto più tardi, e denominate *funzioni armoniche ellissoidali di 2^a specie*) ⁽²⁾, tali che: *Con una combinazione lineare di esse, è possibile costruire una funzione che all'esterno di un dato ellissoide abbia le proprietà della funzione potenziale negli spazi non occupati da agente e sulla superficie si riduca ad una qualunque funzione intera di 2° grado delle coordinate.*

Così dunque il problema studiato dal Pizzetti veniva a rientrare, come caso particolare, in quello risolto dal Morera, con metodo nuovo, diverso cioè da quello fondato sopra l'uso delle funzioni di Lamè. E, come osservò lo stesso Morera, è evidentemente possibile, mercè le accennate funzioni armoniche ellissoidiche, risolvere la questione risolta dal prof. Pizzetti nell'ipotesi più generale, in cui l'ellissoide considerato ruoti (uniformemente) intorno ad uno qualunque de' suoi diametri. Ora, nel presente lavoro, io mi proposi, in primo luogo di eseguire materialmente la risoluzione di quest'ultimo problema, seguendo la via indicata dal prof. Morera. Ciò non presenta la minima difficoltà, riducendosi ad un'applicazione di per sè evidente di principî elementari di analisi, universalmente noti. E tale è l'argomento di questa prima Nota.

Indi, e ciò faccio in una seconda Nota, paragono l'espressione della gravità per un medesimo ellissoide, superficie esterna di equilibrio di una massa planetaria, nei due casi rispettivamente, in cui essa ruoti (con velocità angolare costante) intorno ad uno degli assi, oppure intorno ad un diametro qualunque dell'ellissoide in parola. Di questo diametro deve, ben s'intende, essere individuata la direzione rispetto agli assi dell'ellissoide.

Così, ammettendo di considerare un ellissoide planetario, figura esterna di equilibrio di una massa fluida, ruotante intorno ad un asse, il quale inizialmente coincida con uno degli assi dell'ellissoide, indi vada mutando di direzione, vengo a calcolare, per così dire, le perturbazioni che tale spostamento dell'asse esercita sopra la gravità relativa all'ellissoide (determinata

(1) Morera, *Alcune considerazioni relative alla Nota del prof. Pizzetti: « Sull'espressione della gravità ecc. ecc. »*, nel volume già indicato dei Rendic. dei Lincei. Anche il contenuto di questa Nota fu dal Pizzetti esposto nelle sue *Lezioni* testè citate.

(2) V. Morera, *Sull'attrazione degli ellissoidi e sulle funzioni armoniche ellissoidali di 2^a specie*, Memorie della R. Acc. delle Scienze di Torino, serie II, tomo LV, 1904-5. Obbiettivo del prof. Morera fu di determinare una classe di funzioni che potessero, con vantaggio, sostituire le funzioni di Lamè.

in punti di esso). Questo faccio però, quando si ammettano soddisfatte le seguenti condizioni restrittive:

I. Le eventuali modificazioni nella distribuzione della materia costituente il pianeta, che corrispondono allo spostamento dell'asse, lascino (a prescindere da quantità trascurabili) inalterata la superficie esterna (ellissoidica) di equilibrio del pianeta stesso, sì che rimangano immutate le direzioni degli assi di tale ellissoide rispetto al pianeta.

In tale ipotesi si potranno ritenere invariate le coordinate dei punti della detta superficie, rispetto al sistema cartesiano, ortogonale, fornito dagli assi di questa.

II. Siano trascurabili gli effetti delle forze che vengono originate dal mutamento di direzione dell'asse di rotazione: vale a dire, si possa in ogni istante ritenere la massa planetaria soggetta soltanto alla mutua attrazione secondo la legge di Newton delle sue singole particelle, ed alla forza centrifuga proveniente dalla rotazione uniforme intorno ad un asse.

Tali condizioni si riterranno nel seguito, senza aggiungere altro, sempre soddisfatte: ed, ammesso ciò, si vengono a stabilire relazioni assai semplici fra gli elementi caratterizzanti la direzione (in un dato istante) dell'asse, intorno al quale avviene la rotazione, e le perturbazioni della gravità (per punti dell'ellissoide), corrispondenti allo spostamento dell'asse in parola.

Le accennate considerazioni si connettono evidentemente allo studio dei mutamenti di direzione dell'asse di rotazione della Terra, molto più che, a motivo della piccolezza di questi, è lecito in tale caso ritenere verificate le suesposte condizioni.

Ora è bensì vero che i mezzi sperimentali, con i quali è oggi possibile determinare l'accelerazione della gravità, non consentono ancora di notare in essa l'influenza degli spostamenti dei poli, spostamenti che si poterono segnalare e determinare soltanto mercè osservazioni astronomiche. Tuttavia è da augurarsi che i metodi di determinazione della gravità possano, in avvenire, essere perfezionati e raffinati al punto da permettere un giorno di valutare le perturbazioni della gravità corrispondenti agli spostamenti dei poli terrestri: ed è legittimo confidare che ciò sia. Allora le misure di gravità, eseguite con continuità, per lungo tempo, sempre nei medesimi punti e successivamente ridotte al livello del mare, potranno, nello studio degli spostamenti dell'asse terrestre, essere valido ausilio alle determinazioni astronomiche di latitudine, che da molti anni si compiono allo scopo di gettar luce sopra quest'arduo problema della moderna geodesia. Così le osservazioni gravimetriche ed astronomiche, potranno, in tale studio, essere ad un tempo complemento e controllo le une delle altre.

2. Sia:

$$(I) \quad \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

l'equazione dell'ellissoide E, superficie esterna di equilibrio, del pianeta considerato, nelle ipotesi poste, quando come sistema di assi coordinati di riferimento si sia assunto quello fornito dagli assi dell'ellissoide in parola.

Supponiamo, per fissare le idee:

$$c < b < a.$$

Così la direzione dell'asse z è data da quella del semiasse minore di E.

Per caratterizzare la direzione dell'asse, che diremo ζ e che supporremo passante sempre per il centro O di E ⁽¹⁾, intorno al quale riterremo ruoti (uniformemente) con velocità ω , la massa planetaria, ricorreremo all'angolo degli assi z, ζ angolo che designeremo con ψ , e all'angolo, che diremo ϑ , formato dal piano $z\zeta$ — col piano coordinato xz . Vale a dire, ci serviremo delle coordinate polari dei punti di z . Per ciò che riguarda il verso, nel quale si riterranno misurati gli angoli ψ, ϑ ci atterremo naturalmente alle convenzioni in uso nella geometria analitica.

Detti pertanto ξ, η i due assi ortogonali fra di loro e ortogonali entrambi a ζ passanti per O, fissati in guisa che il primo di essi sia contenuto nel piano individuato da z, ζ , si avranno evidentemente fra le coordinate x, y, z e ξ, η, ζ di un generico punto dello spazio riferito rispettivamente ai due sistemi di assi: x, y, z e ξ, η, ζ , le seguenti relazioni:

$$(1) \quad \begin{cases} \xi = (x \cos \vartheta + y \sin \vartheta) \cos \psi + z \sin \psi \\ \eta = -x \sin \vartheta + y \cos \vartheta \\ \zeta = -(x \cos \vartheta + y \sin \vartheta) \sin \psi + z \cos \psi. \end{cases}$$

Posto perciò brevemente:

$$x^2 + y^2 = r^2,$$

sarà il potenziale della forza centrifuga, corrispondente al considerato moto rotatorio uniforme intorno a ζ , dato da:

$$(2) \quad \Omega = \frac{\omega^2}{2} \{ r^2 + (z^2 - x^2 \cos^2 \vartheta - y^2 \sin^2 \vartheta) \sin^2 \psi + 2(xz \cos \vartheta \cos \psi \sin \psi + yz \sin \vartheta \sin \psi \cos \psi - xy \sin \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \psi) \}.$$

Ora appunto il risultato, a cui pervenne il prof. Morera, può, in quanto riflette la sua applicazione al problema ora considerato, esprimersi nel modo seguente:

Il potenziale che diremo V dell'attrazione dell'ellissoide E sopra un qualunque punto esterno, del quale siano x, y, z le coordinate rispetto al

⁽¹⁾ Come risulta evidente dalle premesse fatte, si riterrà invariabile la posizione del punto O.

sistema cartesiano fornito dagli assi di E, nell'ipotesi in cui l'ellissoide in parola sia figura (esterna) di equilibrio della massa racchiusa in esso, supposta soggetta all'attrazione newtoniana esercitantesi fra le sue singole particelle, ed alla forza cantrifuga proveniente dalla rotazione uniforme intorno all'asse ζ , si può rappresentare con una combinazione lineare della funzione:

$$(3) \quad U^{(0)} = \int_{\lambda}^{\infty} \frac{ds}{\sqrt{R(s)}},$$

e delle sei derivate (rispetto a x, y, z) dell'altra funzione:

$$(3') \quad U^{(2)} = -\frac{1}{4} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{\mu^2 ds}{\sqrt{R(s)}}.$$

In queste formule, sia:

$$\mu = 1 - \frac{x^2}{a^2 + s} - \frac{y^2}{b^2 + s} - \frac{z^2}{c^2 + s},$$

$$R(s) = (a^2 + s)(b^2 + s)(c^2 + s),$$

e designi finalmente λ la maggior radice dell'equazione cubica:

$$(4) \quad \frac{x^2}{a^2 + s} + \frac{y^2}{b^2 + s} + \frac{z^2}{c^2 + s} = 1,$$

(sempre designando x, y, z le coordinate del punto potenziato).

Il calcolo effettivo degli integrali che, in base alle (3), (3') servono a rappresentare $U^{(0)}$ e le altre sei funzioni armoniche ellissoidali che si devono ora considerare si eseguisce, come è ben noto, assai facilmente, mercè funzioni ellittiche. Basta infatti a tale scopo esprimere λ in funzione di un parametro ellittico u , mediante le relazioni:

$$(5) \quad \lambda = pu - \frac{a^2 + b^2 + c^2}{3},$$

$$(5') \quad 2\sqrt{(a^2 + \lambda)(b^2 + \lambda)(c^2 + \lambda)} = -p'u,$$

ove designi pu la ben conosciuta funzione ellittica fondamentale di Weierstrass, $p'u$ la sua derivata rispetto a u . I valori di pu , radici di $p'u$, ossia di $R(\lambda)$ saranno evidentemente:

$$e_a = -\left(a^2 - \frac{a^2 + b^2 + c^2}{3}\right)$$

$$e_b = -\left(b^2 - \frac{a^2 + b^2 + c^2}{3}\right)$$

$$e_c = -\left(c^2 - \frac{a^2 + b^2 + c^2}{3}\right).$$

Ricordando allora alcune formule fondamentali della teoria delle funzioni ellittiche, ed osservando pure che nella derivazione di $U^{(2)}$ rispetto a x, y, z non occorre tener conto della variazione subita da λ , si vede subito come le funzioni in esame, possano tutte rappresentarsi (in quanto funzioni di λ ossia di u), mediante le classiche trascendenti:

$$p, p', \zeta.$$

Tutto ciò è troppo noto ed evidente, perchè occorra soffermarvisi un solo istante.

È altresì evidente, come pure osservò il Morera, che, per essere $U^{(2)}$ funzione armonica all'esterno di E (e sopra la superficie stessa), si potrà dall'accennata espressione di V eliminare una delle tre derivate seconde:

$$\frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial y^2}, \quad \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial z^2}.$$

(Noi elimineremo la terza).

È pure chiaro come, per eseguire materialmente la determinazione dell'espressione di V , basti considerare che, posto brevemente:

$$U_x^{(2)} = \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial x^2}, \quad U_{xy}^{(2)} = \frac{\partial^2 U^{(2)}}{\partial y \partial z}$$

(con le altre coppie di relazioni analoghe che si ottengono, permutando circolarmente fra di loro x, y, z), sarà ⁽¹⁾:

$$(II) \quad V = K_0 U^{(0)} + K_1 U_x^{(2)} + K_2 U_y^{(2)} + K_3 U_{xy}^{(2)} + K_4 U_{xz}^{(2)} + K_5 U_{yz}^{(2)},$$

dove i coefficienti costanti $K_i (i = 0, 1, 2 \dots 5)$ ⁽²⁾ si determineranno in base alle condizioni:

$$(III) \quad V + \Omega = \text{costante, per tutti i punti della superficie } E$$

$$(III_1) \quad \lim_{\rho \rightarrow \infty} (\rho V) = M.$$

(In queste relazioni designi M la massa racchiusa entro E e sia ρ il simbolo generico del raggio vettore di un punto potenziato).

Ora è agevole riconoscere che la (III) verrà a scindersi nelle quattro relazioni seguenti (valide *per tutti* i punti della superficie E):

$$(6) \quad K_0 U^{(0)} + K_1 U_x^{(2)} + K_2 U_y^{(2)} + \Omega_1 = \text{costante}$$

$$(6') \quad \begin{cases} K_3 U_{xy}^{(2)} - \omega^2 xy \sin \vartheta \cos \vartheta \sin^2 \psi = 0 \\ K_4 U_{xz}^{(2)} + \omega^2 xz \cos \vartheta \sin \psi \cos \psi = 0 \\ K_5 U_{yz}^{(2)} + \omega^2 yz \sin \vartheta \sin \psi \cos \psi = 0 \end{cases}$$

⁽¹⁾ Ci riferiamo, ben s'intende, a punti potenziali esterni a E .

⁽²⁾ Per semplicità poi, in tutte le formule che seguono, abbiamo considerata la costante di attrazione, compresa nei coefficienti $K_1 \dots K_5$.

ove si sia posto:

$$\Omega_1 = \frac{\omega^2}{2} \{ r^2 + (z^2 - x^2 \cos^2 \vartheta - y^2 \sin^2 \vartheta) \sin^2 \psi \}.$$

Infatti ⁽¹⁾:

$$(7) \quad \begin{cases} U_x^{(2)} = \int_{\lambda}^{\infty} \left(1 - \frac{3x^2}{a^2 + s} - \frac{y^2}{b^2 + s} - \frac{z^2}{c^2 + s} \right) \frac{ds}{(a^2 + s) \sqrt{R(s)}}, \\ U_y^{(2)} = \int_{\lambda}^{\infty} \left(1 - \frac{x^2}{a^2 + s} - \frac{3y^2}{b^2 + s} - \frac{z^2}{c^2 + s} \right) \frac{ds}{(b^2 + s) \sqrt{R(s)}} \end{cases}$$

$$(7') \quad \begin{cases} U_{xy}^{(2)} = -2xy \int_{\lambda}^{\infty} \frac{ds}{(a^2 + s)(b^2 + s) \sqrt{R(s)}}, \\ U_{xz}^{(2)} = -2xz \int_{\lambda}^{\infty} \frac{ds}{(a^2 + s)(c^2 + s) \sqrt{R(s)}}, \\ U_{yz}^{(2)} = -2yz \int_{\lambda}^{\infty} \frac{ds}{(b^2 + s)(c^2 + s) \sqrt{R(s)}}. \end{cases}$$

Ora, quando queste espressioni delle nostre funzioni armoniche ellissoidali si sostituiscano nella (III) e quindi nelle (6), (6'), riferendosi così a punti di E si dovrà porre in esse: $\lambda = 0$. Di più nei primi membri di dette equazioni si potrà eliminare la z mediante la:

$$(8) \quad z = \pm c \sqrt{1 - \frac{x^2}{a^2} - \frac{y^2}{b^2}}.$$

Questo risulta ovvio dalle (I), (4). Fatto ciò, risulta di per sè evidente la dimostrazione del nostro asserto.

Indi, posto brevemente, usando le notazioni stesse del prof. Pizzetti:

$$(9) \quad \begin{cases} A_1 = \int_0^{\infty} \frac{ds}{(a^2 + s)^2 \sqrt{R(s)}}, \quad B_1 = \int_0^{\infty} \frac{ds}{(b^2 + s)^2 \sqrt{R(s)}}, \\ A_2 = \int_0^{\infty} \frac{ds}{(b^2 + s)(c^2 + s) \sqrt{R(s)}}, \quad B_2 = \int_0^{\infty} \frac{ds}{(a^2 + s)(c^2 + s) \sqrt{R(s)}}, \\ C_2 = \int_0^{\infty} \frac{ds}{(a^2 + s)(b^2 + s) \sqrt{R(s)}}, \end{cases}$$

⁽¹⁾ V. Morera, Nota citata nei Rend. dei Lincei. Del resto le (7), (7') si deducono facilissimamente dalla (3').

si ricava dalla (6), per la determinazione di K_1, K_2 il sistema seguente:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} K_1 \left(3A_1 - B_2 \frac{c^2}{a^2} \right) + K_2 \left(C_2 - A_2 \frac{c^2}{a^2} \right) &= \\ &= \frac{\omega^2}{2} \left(1 - \cos^2 \vartheta \sin^2 \psi - \frac{c^2}{a^2} \sin^2 \psi \right) \\ K_1 \left(C_2 - B_2 \frac{c^2}{b^2} \right) + K_2 \left(3B_1 - A_2 \frac{c^2}{a^2} \right) &= \\ &= \frac{\omega^2}{2} \left(1 - \sin^2 \vartheta \sin^2 \psi - \frac{c^2}{b^2} \sin^2 \psi \right). \end{aligned} \right.$$

Come osservò il Pizzetti, il determinante dei coefficienti nel sistema (10) è, in generale, diverso da zero; anzi, nell'ipotesi da noi ammessa di: $a > b > c$ è essenzialmente positivo.

Siano ora K'_1, K'_2 i valori a cui rispettivamente si ridurrebbero K_1, K_2 , ove fosse: $\psi = \vartheta = 0$, ove cioè coincidesse l'asse ζ con quello delle z . Siano insomma K'_1, K'_2 i valori dei coefficienti di $U_x^{(2)}, U_y^{(2)}$ nell'espressione del potenziale V , calcolati dal prof. Pizzetti nel caso da lui considerato. Potremo evidentemente porre:

$$(11) \quad K_1 = K'_1 + K''_1, \quad K_2 = K'_2 + K''_2,$$

ove designino K''_1, K''_2 le soluzioni del sistema a cui si ridurrebbe il sistema (10) ove nei coefficienti di ω^2 mancasse l'unità. È chiaro che a: K''_1, K''_2 potremo dare la forma:

$$(11') \quad \left\{ \begin{aligned} K''_1 &= m_1 \cos^2 \vartheta \sin^2 \psi + n_1 \sin^2 \psi + p_1 \sin^2 \psi \\ K''_2 &= m_2 \cos^2 \vartheta \sin^2 \psi + n_2 \sin^2 \psi + p_2 \sin^2 \psi \end{aligned} \right.$$

ove designino $m_1, m_2, n_2 \dots$ altrettanti coefficienti che si calcolano in modo di per sé evidente.

Quanto a K_0 , esso si calcola, immediatamente, ricorrendo alla (III₁), ove si ponga mente che le derivate seconde di $U^{(2)}$ sono assintotiche alle corrispondenti armoniche sferiche ⁽¹⁾:

$$\frac{\partial^2}{\partial s \partial t} \frac{1}{\varrho}$$

(s, t rappresenti una generica combinazione con ripetizione delle x, y, z due a due). Perciò il limite del prodotto di ciascuna di esse per ϱ , tende

(1) Morera, Mem. cit. dell'Acc. di Torino.

a zero al tendere all'infinito del punto, a cui ogni volta ci si riferisce; e quindi in base a considerazioni ben note, si ha dalla (III₁):

$$(12) \quad K_0 = \varepsilon \frac{M}{2}$$

(ε designi la costante di attrazione).

Finalmente la (6'), tenendo pure conto delle (9) ne danno, senz'altro:

$$(13) \quad K_3 = - \frac{\omega^2 \sin^2 \psi \sin \vartheta \cos \vartheta}{2 C_2}$$

con le altre due relazioni analoghe per K_4 , K_5 .

Con ciò risulta pienamente determinata la funzione V (all'esterno di E) ed è quindi pure determinato il potenziale esterno:

$$W = V + \Omega$$

della gravità, per il considerato pianeta di figura ellissoidica.

Detto W_1 l'analogo potenziale relativo allo stesso pianeta, quando la rotazione uniforme considerata si compisse intorno all'asse z , e. posto brevemente:

$$\Omega - \frac{\omega^2 r^2}{2} = \bar{\Omega},$$

avremo in base alle condizioni testè stabilite, per ogni punto esterno a E :

$$(IV) \quad W = W_1 + K_1'' U_x^{(2)} + K_2'' U_y^{(2)} + K_3 U_{xy}^{(2)} + K_4 U_{xz}^{(2)} + K_5 U_{yz}^{(2)} + \bar{\Omega}.$$

La (IV) mette senz'altro in evidenza la variazione che nel potenziale esterno della gravità, corrispondente al pianeta considerato, sono determinate, nelle ipotesi ammesse, da una deviazione dell'asse di rotazione dall'asse z .

Matematica. — *Le superficie irrazionali di 5° ordine con infinite coniche.* Nota di M. DE FRANCHIS, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

Questa breve Nota si riconnette alla mia precedente sulle superficie irregolari ed ha lo scopo di stabilire i tipi (non proiettivamente identici) delle superficie irrazionali di 5° ordine dotate d'infinita coniche.

1. Le coniche d'una superficie, se sono in numero infinito, formano un sistema algebrico. In una superficie d'ordine maggiore di 4 questo sistema è certo (pel teorema di Kronecker-Castelnuovo) ∞^1 . Tale sistema o è un fascio lineare, ed allora la superficie è razionale, o non è lineare: allora, non essendo contenuto totalmente in alcun sistema più ampio, la superficie è

irregolare. Ma su una cotal superficie un sistema ∞^1 di curve razionali è un sistema di curve di livello degl'integrali di Picard di 1^a specie posseduti dalla superficie e quindi è un fascio, dunque le ∞^1 coniche che una superficie irrazionale può possedere formano necessariamente un fascio irrazionale, il cui genere è uguale al genere della rigata cui la superficie è birazionalmente identica, cioè all'irregolarità della superficie stessa.

Limitandoci allo studio delle superficie irrazionali del quint'ordine con infinite coniche, possiamo quindi asserire che i piani di queste coniche formano fascio attorno ad una retta OH, semplice, della superficie e che ogni piano per OH secca la superficie lungo OH e due di queste coniche. La retta OH, necessariamente *eccezionale*, non può essere incontrata in punti mobili dalle coniche del fascio, appunto perchè questo è irrazionale. Sicchè sulla retta OH la superficie possiede due punti tripli distinti o infinitamente vicini. Se il genere del fascio è maggiore di uno, la superficie, avente l'irregolarità maggiore di uno e punti tripli, è necessariamente una di quelle che abbiamo trovato nella Nota precedente, cioè o una superficie con due punti tripli distinti nell'intorno di ciascuno dei quali c'è una retta doppia infinitesima, o una superficie con un punto triplo nel cui intorno di 1° ordine esiste una retta doppia infinitesima con un punto triplo oscnodale.

2. Rimane a fare l'ipotesi che l'irregolarità della superficie sia 1, cioè il fascio di coniche abbia il genere 1. Supponiamo anzitutto che i punti (tripli) O, H, nei quali la retta OH è secata dalle coniche del fascio, siano distinti. Osserviamo che le sezioni piane per O, H, le quali sono incontrate in un punto variabile dalle coniche del fascio devono essere del genere 1 e che due coniche complanari del fascio, oltre a secarsi in O ed H, avranno altri due punti comuni distinti o coincidenti o infinitamente vicini ad O e ad H. Se essi sono a distanza finita da O e da H, la superficie possiede una conica doppia che può eventualmente spezzarsi in due rette incidenti o degenerare in una retta tacnodale: in ogni caso essa è una conica non passante per i punti tripli, ed il cui piano non contiene la retta OH. Che una superficie siffatta esista (¹) è noto; è poi evidente che essa possiede un fascio ellittico di coniche.

Suppongasì ora che uno dei punti variabili d'intersezione delle coppie generiche di coniche complanari sia infinitamente vicino ad O, l'altro invece a distanza finita da O e da H: allora la superficie possiede una conica doppia passante per O ma non per H, e mentre H è un punto triplo ordinario, l'intorno di O possiede una retta doppia infinitesima. La conica doppia può degenerare in 2 rette incidenti, delle quali una sola passa per O.

Se le suddette coniche si toccano invece in O ed in H, siamo, in ge-

(¹) Vedasi Cayley, *On the Deficiency of certain Surfaces* (Math. Ann. Bd. III, 1871) e Berry, *On certain Quintic*, ecc., Nota 2^a (Cambridge Phil. Trans., vol. XX, pt. I).

nerale, nel caso del fascio di genere 2 di coniche; siamo, in particolare, nel caso del fascio di genere 1, solo allorchando la superficie possedga una conica doppia passante per O, H (eventualmente degenerare in 2 rette incidenti passanti rispettivamente per O, H).

In tal caso è sempre da osservare che nell'intorni dei punti O, H esiste una retta doppia infinitesima.

Se le coniche si osculano in O , la superficie possiede due rette doppie uscenti da O , il quale punto è inoltre oscnodale. Quelle due rette possono, in particolare, coincidere in un'unica retta tacnodale uscente dal punto O .

Con ciò abbiamo esaminato tutti i possibili casi che i punti O ed H siano distinti.

Supponiamo ora che i punti O ed H coincidano, cioè che le coniche del fascio tocchino in O la retta OH . Il punto O è sempre un punto triplo cui è indefinitamente vicino un punto triplo.

Se le due coniche generiche sezioni della superficie con un piano per OH hanno i rimanenti due punti comuni distinti da O , la superficie possiede una conica doppia, eventualmente degenerata in due rette doppie incidenti od in una retta tacnodale. In ogni caso, la conica non passa per O .

Supponiamo ora che le due suddette coniche si tocchino sempre in O con contatto tripunto e badiamo che le sezioni piane per O devono essere di genere 1, e che la curva doppia è incontrata in un sol punto variabile dai piani uscenti da O . Nell'intorno di O , abbiamo quindi necessariamente, una retta doppia infinitesima dotata d'un punto triplo tacnodale H . La superficie F possiede allora, inoltre, una conica doppia passante per O (ma sghemba con OH), la quale può anche, eventualmente, spezzarsi in due rette doppie incidenti, una delle quali passi per O .

Finalmente, se le due coniche sezioni della superficie con un piano generico passante per OH non si secano fuori di O (ed il fascio di coniche ha il genere 1) la superficie possiede in O un punto triplo nel cui intorno è una retta doppia infinitesima con un punto triplo oscnodale e, fra le coniche del fascio, ce n'è una, eventualmente degenerare, doppia per la superficie.

All'infuori delle superficie che abbiamo passato in rassegna, e che erano tutte note⁽¹⁾, non esistono superficie irrazionali di 5° ordine con infinite coniche.

È inoltre da osservare che le superficie trovate nel n. 2 del presente scritto, sono le uniche superficie irregolari di 5° ordine dotate di un punto triplo O , tale che le sezioni per O siano ellittiche.

(¹) Vedasi Berry, *On certain Quintic Surfaces which admit of Integrals of the First Kind of Total Differentials* (Cambridge Philosophical Transactions, t. XIV e t. XX).

Fisica. — *Sulla determinazione della tensione superficiale dei liquidi col metodo delle gocce cadenti.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In una Nota precedente (Atti della R. Acc. dei Lincei. 2° sem. 1903) indicai che la condizione d'equilibrio generalmente usata per dedurre il valore della tensione superficiale dei liquidi dal peso delle gocce che pendono e si staccano dall'estremità d'una pipetta, è certamente inesatta ed inesatto è quindi il valore suddetto:

$$(1) \quad T = P : 2 \pi r$$

che se ne ricava, perchè non si tien conto della pressione nell'interno della goccia che certamente contribuisce a mantenere o distruggere quest'equilibrio. La condizione d'equilibrio esatta (stabilita da Dupré ed altri), valida per la porzione di goccia sottostante ad una sezione orizzontale qualunque e valida altresì per le bolle gazoze che aderiscono e si svolgono dall'estremità d'un tubo in seno ad un liquido è:

$$(2) \quad 2\pi r T \cos \alpha = P + \pi r^2 p, \text{ ossia: } T \cos \alpha = P : 2\pi r + pr : 2$$

dove T è la tensione superficiale del liquido, P il peso della goccia o porzione di goccia che si considera o quello negativo della bolla o porzione di bolla, r il raggio della sezione, p la differenza di pressione fra l'interno e l'esterno della goccia o bolla (o la pressione superficiale che le fa equilibrio) nella sezione stessa, α l'angolo che fa colla verticale la tangente alla sezione meridiana della goccia o bolla nei due punti ove questa sezione interseca quella orizzontale suddetta.

Nella stessa Nota, calcolando il valore di p per gocce fittizie, di forme poco diverse da quelle reali ma geometricamente più semplici, ottenni per le gocce o bolle piccole o di media grandezza fra quelle possibili, un'espressione del valore di T che non richiede nessuna modificazione del metodo sperimentale (il cui pregio principale è forse appunto la facilità) e che è pure molto facilmente calcolabile, ottenni cioè:

$$(3) \quad T = \frac{P}{2\pi r} \left(1 + \frac{r}{R}\right) = \frac{P}{2\pi r} + \frac{P}{2\pi R} = \frac{P}{2\pi} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R}\right)$$

essendo R il raggio della sfera di volume uguale a quello della goccia caduta di cui si determina il peso.

Nel caso di gocce grandi, il quale però anche per altri rispetti è poco opportuno, il calcolo suddetto non è ammissibile, ma ho trovato empiricamente che la formula:

$$(3)' \quad T = \frac{P}{2\pi r} \left(1 + \frac{r}{R} - 0,3 \frac{r^2}{R^2} \right)$$

dà per T valori concordanti con quelli ottenuti colle gocce minori.

Misura della pressione prodotta nell'interno delle gocce dalla curvatura della superficie. — Sebbene queste formule (3) e (3)' applicate al calcolo di antiche esperienze (nelle quali non fu determinato p e non è applicabile la (2)) abbiamo dato valori soddisfacenti per T , ho creduto utile di eseguire nuove esperienze determinando anche p e quindi paragonare i valori di T che si ottengono dalle stesse gocce colle formule approssimative (3) e (3)' e colla formula rigorosa (2).

A tale scopo misurai l'altezza h di alcune gocce ed il raggio di curvatura ρ del fondo delle stesse, e siccome $p = 2T:\rho - h\delta$, essendo δ la densità del liquido, ricavai:

$$(2)' \quad T = \frac{P:2\pi r - h\delta r:2}{1 - r:\rho}.$$

Però i valori che ottenni con questa formula non furono soddisfacenti; nel caso di piccole gocce essi non furono più concordi fra loro, e con quelli ottenuti cogli altri metodi, di quello che lo fossero quelli ottenuti molto più facilmente colla (3), mentre nel caso di gocce medie o grandi essi valori risultarono notevolmente discordi e talvolta affatto inammissibili.

Causa di queste discordanze è l'essere T dato dal quoziente di due differenze, le quali decrescono fino a zero quando cresce r e contengono termini difficilmente misurabili con grande esattezza, cosicchè l'errore relativo di questi termini è già grande e quello del valore di T lo è molto di più. Nel caso di $r:\rho = 1$ il valore di T risulta necessariamente infinito oppure indeterminato.

Misura idrostatica della pressione nell'interno della goccia. — Cercai perciò di misurare idrostaticamente questa pressione, ed a tale scopo per produrre le gocce feci uso di un tubo capillare a pareti spesse ricurvo in forma di S, piano oppure torto più o meno attorno all'asse verticale medio, coll'estremità superiore (da cui esse pendevano e si staccavano) avente l'orlo circolare piano ed orizzontale e di diametro tale che le gocce avessero all'incirca la grandezza voluta, e coll'estremità inferiore terminante con un imbuto di diametro interno uguale o poco maggiore di quello massimo orizzontale delle gocce e con l'orlo ben spianato ed orizzontale pochissimo più alto di quello ove termina l'estremità superiore suddetta.

Se questa differenza di livello è tale che, essendo il tubo e l'imbuto completamente pieni del liquido, ed essendo la goccia pendente dall'estremità superiore del tubo stesso, quando questa è vicinissima a staccarsi il menisco nell'imbutino aderisce all'orlo ed è sensibilmente piano, allora la pressione cercata in un punto qualsiasi della goccia sarà data dalla differenza di livello fra di esso punto e l'orlo dell'imbutino, moltiplicata per la densità del liquido.

Perchè questa misura idrostatica sia praticamente possibile è necessario anzitutto che le pressioni superficiali del menisco suddetto (anche se è curvo) e della goccia e la gravità, agenti sul liquido, siano in equilibrio stabile, e perciò è necessario che il diametro dell'imbutino sia sufficientemente piccolo. Da un calcolo approssimativo nell'ipotesi di gocce sferiche, ottenni che nel caso di un menisco piano questo diametro dev'essere inferiore al doppio del diametro della goccia per gocce grandissime, al quadruplo per gocce piccolissime. Per maggior sicurezza e per rendere più stabile l'equilibrio, ciò che facilita e rende più sicure le operazioni necessarie, ho sempre usato un imbutino coll'orlo di diametro uguale o poco superiore a quello massimo orizzontale della goccia.

Inoltre, se il dislivello fra le due estremità del tubo è qualunque, avverrà probabilmente che quando la goccia è vicinissima a staccarsi, il menisco sarà concavo o convesso ed anche potrà abbassarsi tanto da staccarsi dall'orlo dell'imbuto o innalzarsi tanto che il liquido trabocchi. Nel primo caso converrà accorcicare una o l'altra delle estremità del tubo tagliandola o consumandola alla mola, o tirare alquanto alla lampada il tratto medio del tubo, o spostare una delle curvature raddrizzandola nel tratto più lontano dall'estremità, ricurvandola nel tratto più vicino, nel secondo caso bisognerà tirare alla lampada una delle estremità o spostare una delle curvature in senso inverso a quello del caso precedente. Quando s'è modificato il tubo in modo che la suddetta curvatura del menisco sia piccola, la si fa sparire del tutto inclinando di pochissimo il tubetto in modo da aumentare o diminuire il dislivello fra le estremità secondochè il menisco è convesso oppure concavo. Se il tubetto è fissato o collocato stabilmente sopra un sostegno con 3 piedi a vite, siccome la distanza di questi è molto maggiore di quella fra le estremità del tubo, per ottenere un piccolo spostamento di queste si richiederà un grande spostamento delle viti e l'inclinazione opportuna potrà essere ottenuta con molta esattezza; essa però dev'essere piccola, altrimenti il menisco non potrà mai esser piano e sarà un po' concavo nella parte più alta, un po' convesso nella parte inferiore. Si riconosce che il menisco è piano dalle immagini di oggetti lontani visti per riflessione, è perciò utile collocare accanto al menisco una lastrina di vetro piana ed orizzontale e paragonare le immagini prodotte da questa e dal menisco.

Per trovare rapidamente l'inclinazione necessaria perchè il menisco sia

sensibilmente piano quando la goccia è vicinissima a staccarsi, occorre disporre inizialmente il tubo in modo che il dislivello fra le estremità sia certamente troppo grande e il menisco risulti concavo; quindi si diminuisce l'inclinazione finchè il mercurio diviene piano, ciò che fa diminuire la goccia e ne impedisce la caduta, poscia si aggiunge liquido nell'imbutino, ciò che, dopo stabilito l'equilibrio, fa ridiventare concavo il menisco; si diminuisce ancora l'inclinazione, poi s'aggiunge nuovo liquido in quantità sempre minori a misura che la goccia ingrandisce e sta per staccarsi. Quando essa cade, si osserva il dislivello delle estremità del tubetto sopra un pezzo di carta millimetrata indipendente dal tubetto e con linee ben orizzontali. Se invece il menisco in equilibrio è convesso, ciò non indica che il dislivello sia maggiore di quello che si cerca, perchè il menisco si spiana a misura che la goccia cresce; inoltre il render piano il menisco col far crescere il dislivello delle estremità, fa crescer la goccia e potrebbe farla staccare anzi-tempo e senza che si ottenga nessuna indicazione sul dislivello cercato.

Per rendere piano il menisco ho usato anche un altro modo che forse è teoricamente preferibile ma praticamente meno facile; introdussi cioè l'una o l'altra delle estremità del tubo in un tappo forato dal quale essa sporgeva, adattavo a questo un tubetto d'assaggio, ed in esso, o per una tubulatura laterale o per un secondo foro nel tappo suddetto, esercitavo una pressione positiva o negativa, misurata da apposito manometro ad acqua, tale da render piano il menisco.

Ho anche usato un tubo la cui estremità inferiore era così lunga, che il menisco concavo vi si formava liberamente senza aderire all'orlo del tubo; la pressione in un punto della goccia era data dal dislivello fra esso punto ed il fondo del menisco diminuito dell'altezza capillare corrispondente a questo. Perchè l'equilibrio della goccia possa essere stabile, il diametro del menisco deve essere minore (circa la metà) di quello piano suddetto, e la necessaria determinazione dell'altezza capillare non piccola introduce un'altra causa d'errore.

Affinchè la goccia incominciassse a formarsi vincendo la pressione esercitata dalla sua superficie, ho usato una pipettina affilatissima colla quale portavo liquido nell'interno della goccia stessa; inoltre talvolta era utile ostruire quasi completamente l'imbutino introducendovi un filo di platino o un ago, che poi toglievo quando la goccia era già formata.

Nella seguente tabella sono riferiti i risultati medi di alcune serie di determinazioni eseguite sull'acqua con tre tubi di diverso diametro: $2r$ e $2\pi r$ indicano il diametro ed il perimetro del collo della goccia in millimetri, P il peso d'essa goccia in milligrammi, h la pressione interna nel collo della goccia espressa in millimetri d'acqua, $hr:2$ il termine di correzione voluto dalla formula (2), T_1 , T_2 e T'_3 il valore erroneo, quello esatto e quello approssimato della tensione superficiale ottenuti colle formule (1), (2) e (3) rispettivamente.

$2r$	$2\pi r$	P	h	$hr:2$	T_1	T_2
1,6	5,03	28,1	5,5	2,20	5,58	7,78
2,2	6,90	38,0	3,8	2,09	5,51	7,60
4,3	13,51	69	2,4	2,58	5,11	7,69

La temperatura ambiente era di 25° , $T'_3 = 7,65$, $7,95$ e $8,34$.

Diversità dei valori ottenuti per la tensione superficiale col mezzo delle gocce cadenti e con quello delle altezze capillari. — I valori precedenti della tensione superficiale e quelli riferiti in seguito, ottenuti col metodo delle gocce cadenti e calcolati sia colla formula esatta (2), sia con quella approssimata, sono notevolmente superiori a quelli ottenuti da abili sperimentatori colla misura del sollevamento dell'acqua in un tubo capillare.

Ho creduto utile di fare determinazioni alternative coi due metodi e collo stesso liquido, ed a tale scopo mi son servito di un tubo capillare a pareti spesse piegato a sifone, col ramo più lungo diviso in millimetri e calibrato.

Facendo pescare questo ramo nell'acqua, dopo osservate le solite precauzioni perchè acqua e tubo fossero ben puliti, potevo leggere sulla divisione l'altezza capillare del liquido e dedurne la tensione superficiale; quindi facendo immergere il ramo suddetto finchè la parte curva del tubo appoggiasse sull'orlo del recipiente che conteneva l'acqua, il sifone si attivava e dall'estremità del ramo corto cadevano gocce che pesate davano colla formula (3) la tensione suddetta; poscia riportando il tubo all'incirca alla posizione di prima, si formava un nuovo menisco con superficie rinnovata e si poteva ancor misurare l'altezza capillare, e così di seguito. Affinchè le gocce si staccassero da una base di piccolo diametro e fosse più esattamente applicabile la formula (3), avevo soffiato una bolla all'estremità del ramo corto del sifone, avevo tirato questa bolla in un tubetto cilindrico di 1 o 2 mm. di diametro, a pareti non molto spesse, ed avevo tagliato questo tubetto nettamente in un punto opportuno. In una dei tubi da me usato, l'altezza totale era 10 cm., quella del ramo corto 4 cm., questo aveva alla estremità il diametro 1,63 mm. mentre il diametro interno del tubo, risultante dalla calibrazione, era 0,64 mm. Inoltre l'altezza capillare fu in media 45,7 mm. ed il peso medio d'una goccia 28 mgr., essendo la temperatura 26° , e quindi si ricava pel valore T col metodo delle altezze capillari 7,29 d'accordo col valore generalmente ammesso, mentre col metodo delle gocce cadenti si ha 7,83. Risultati poco diversi ho ottenuto con altri tubi.

Giova notare che questa notevole differenza fra i valori di T, ottenuti quasi simultaneamente e sullo stesso liquido ma con due metodi diversi, non

può esser attribuita al fatto che una parte della goccia rimane aderente all'estremità del tubo da cui si stacca, perchè ciò tenderebbe invece a diminuire il peso della goccia caduta e quindi il valore relativo di T . Neppure può suppersi che il peso della goccia risulti aumentato, perchè essa ha continuato a ingrossarsi mentre la goccia stava distaccandosi, perchè uguali valori si ottengono ostruendo con un filo metallico il tubo capillare in modo che le gocce si accrescano lentissimamente.

Una spiegazione che mi par plausibile della suddetta differenza, si è che la superficie del menisco, che è piccolissima, scorrendo lungo le pareti del tubo capillare vi s'imbratti alquanto, mentre in una superficie che va aumentando, come quella delle gocce, il grado d'impurità della medesima va diminuendo.

Differenze fra il peso della goccia aderente e quello della goccia caduta. — Nella formula (2) P rappresenta il peso della goccia o porzione di goccia ancora aderente alla pipetta, ed esso non è facilmente determinabile direttamente. Se si prende come limite superiore della goccia la base della pipetta (come si fa per le gocce piccole o medie), e si chiama P' il peso della goccia caduta e P''' quello del menisco rimasto aderente alla base della pipetta dopo la caduta della goccia, e si suppone inoltre che l'afflusso del liquido sia trascurabile nella breve durata del distacco della goccia, sarà $P = P' + P'''$. Se invece, come avviene per le gocce grandi (quali si formano coll'acqua all'estremità d'un tubo di 5 mm. di diametro), la goccia presenta nel collo una gola o strozzatura ⁽¹⁾, si suole, ed è naturale, considerare la sezione di raggio minimo come limite superiore della goccia. In questo caso se P e P'' sono i pesi del liquido sottostante e sovrastante alla sezione suddetta, P' e P''' quelli della goccia caduta e del menisco residuo, siccome $P + P'' = P' + P'''$ sarà $P = P' + (P''' - P'')$. Finalmente nel caso delle gocce maggiori che hanno la forma di una campana rovesciata o d'una coppa ad orli svasati, non si può stabilire con sufficiente approssimazione dove avvenga il distacco della goccia; è quindi opportuno prendere la base della pipetta come limite superiore della goccia stessa (ciò che è possibile anche per le gocce con strozzatura) e porre $P = P' + P'''$, dove P''' ha un valore rispetto a P' molto maggiore che non nel caso delle gocce piccole; inoltre non sarà possibile supporre $\cos \alpha = 1$.

Ho creduto utile determinare in alcuni casi per le tre forme tipiche suddette di gocce, la grandezza della correzione che bisogna aggiungere al peso della goccia caduta per avere quello della goccia aderente, e perciò ho proiettato sopra uno schermo l'immagine ingrandita della goccia aderente e

⁽¹⁾ Guye e Perrot in un esteso e pregevolissimo studio sulle gocce (*Archive des Sciences*, 1902) sembrano considerare questa strozzatura come transitoria e instabile; però nelle gocce grandi (per l'acqua $2r = 4$ a 5 mm.) essa è stabile e ben evidente.

del menisco residuo e ne ho disegnato i contorni. Già Hagen s'era occupato di questa correzione per la quale aveva stabilito un valore empirico; egli però ammetteva la formula inesatta (1) cui cercava di soddisfare, ed il valore da esso trovato non può valere per la formula esatta.

Il menisco residuo ha la forma d'una calotta quasi esattamente emisferica nel caso delle gocce minori, colla freccia tanto minore del raggio della base di esso menisco e della pipetta quanto maggiore è questo: il suo volume sarà quindi uguale o minore di $0,67\pi r^3$, e se si chiama R il raggio della goccia caduta ridotta sferica, l'errore relativo che si commette nel trascurare questo menisco sarà uguale o minore di $r^3 : (2R^3 + 1)$. Questo errore è dunque inferiore ad 1:17 se $r:R=0,5$, inferiore ad 1:126 se $r:R=0,2$, ecc. e sarà quindi spesso del tutto trascurabile o facilmente calcolabile, senza misure supplementari; solo nel caso delle gocce più grandi sarà opportuna una misura approssimata della freccia della calotta per calcolare più esattamente il volume di essa e quindi il suo peso P''' .

Nelle gocce del 2° tipo il menisco residuo (P''') e la parte della goccia (P'') sovrastante alla sezione di raggio minimo hanno la massima parte comune, e la loro differenza, che si riduce a quella fra il fondo del menisco che sporge alquanto dalla sezione suddetta ed un anello a sezione triangolare, non può essere molto grande. Nel disegno d'una goccia aderente a un tubo di 4.9 mm. di diametro, questo appariva di 180 mm., quelli della sezione minima e della sezione massima (ventre) erano di 160 e 170 mm. Il fondo del menisco sporgente dalla sezione minima aveva 108 mm. per raggio della base, 20 mm. di freccia, 83 mm. di raggio di curvatura. Siccome l'ingrandimento lineare era di 36. il volume vero di questo fondo era di 3 mm.³ mentre quello dell'anello suddetto era di 4 mm.³ e quello della goccia caduta dedotto dalle pesate 69 mm.³. L'errore che si commetteva nel valore di P prendendo in sua vece P' e trascurando la correzione $P''' - P''$ era 1:70 del valore di T .

È tuttavia da notare che la determinazione della grandezza della correzione nel modo ora indicato non è suscettibile di molta precisione, perchè la sezione meridiana nella gola ha una curvatura molto piccola ed il suo punto di contatto colla verticale e quindi la posizione della sezione di raggio minimo, risulta poco ben determinata e l'errore in volume che può risultare è grande poichè l'area di essa sezione è pure grande. Inoltre, nelle mie determinazioni i contorni disegnati a mano presentavano incertezze (tremolii, interruzioni, doppie linee) che nascoste dalla sfumatura delle immagini apparivano notevoli quando poi cercavo il suddetto punto di contatto. Finalmente mentre la forma della goccia dipende solo dalla densità e tensione superficiale del liquido, quella del menisco può dipendere, forse in modo sensibile, dalla sua viscosità e quindi dal processo di separazione della goccia.

Nelle gocce del 3° tipo se si volesse porre $P = P'$, ossia supporre

uguali i pesi della goccia aderente e di quella caduta, rimarrebbe più incerta che nel caso precedente la sezione che limita superiormente la goccia, poichè il punto ove la sezione medesima ha la tangente verticale è meno ben determinato, inoltre P'' e P''' sono molto grandi e non si può ammettere nemmeno approssimativamente che essi siano uguali. Tuttavia i valori di T che si ottengono in questo modo (applicando cioè la formula $T = P' : 2\pi r + pr : 2$) sebbene inesatti non sono molto lontani dal vero; è da notare che essa formula dà valori un po' minori del vero per le gocce piccole, poichè una parte della goccia non cade, e valori maggiori del vero per le gocce grandi, nelle quali una porzione del peduncolo cade e s'incorpora colla goccia durante il distacco; essa può dare quindi valori abbastanza esatti per le gocce di media grandezza.

Diametro più opportuno del tubo dal quale si staccano le gocce. — Quando si vuol determinare la tensione superficiale d'un liquido col metodo delle gocce cadenti, si rimane in dubbio sul diametro del tubo d'efflusso più conveniente per l'esattezza; gli sperimentatori che hanno usato questo metodo e si servirono di pipette di vario diametro, ed i trattati che lo descrivono, non danno indicazioni in proposito.

Credo che per molti rispetti, fra i diametri possibili e adatti per lo scopo attuale, i minori sono da preferirsi. La determinazione del peso P d'una goccia non è molto diversa da quella della capacità di un pallone mediante pesata dell'acqua contenutavi; ora è evidente che questa determinazione può farsi tanto più esattamente quanto minore, relativamente alla capacità, è la sezione del collo, quindi per analogia si potrà ammettere lo stesso per il peso della goccia. Nel caso della calibrazione del pallone, l'errore precipuo deriva da imperfetto apprezzamento della posizione del livello del liquido, nel caso delle gocce dalle circostanze considerate nell'articolo precedente.

L'uso di pipette di piccolo diametro terminale rende inoltre legittimo l'uso della formula (3), senza che occorra la misura della pressione interna; inoltre la quantità di liquido che rimane aderente alla pipetta, facilmente calcolabile, è così piccola che la correzione relativa si può ritenere affatto trascurabile.

Nella tabella riprodotta nella Nota precedente, i valori della tensione superficiale ottenuti colle pipette del minor diametro risultano un po' minori degli altri; per assicurarmi se ciò derivi veramente dalla piccolezza del diametro, feci nuove esperienze colle pipette più sottili che mi fu possibile ottenere, fondendo col dardo della lampada un tubo sottile e tirandolo rapidamente.

Lavata una di queste pipettine, fissata verticalmente ad un sostegno e ripiena d'acqua, l'efflusso attraverso il tubo esilissimo era molto lento e conveniva accelerarlo esercitando alla sommità della pipetta, mediante una pera di gomma ed un tubetto pure di gomma, una pressione nell'aria e sul liquido. Il peso di dieci goccioline ottenuto colla bilancia di Mohr fu di 28 mgr.,

quello di altre dieci goccioline 29 mgr.; quindi il peso medio d'una gocciolina fu di 2,85 mgr. Il raggio della goccia ridotta sferica era $R = 0,88$ mm., il diametro del tubo esilissimo da cui si staccavano le gocce misurato al microscopio con micrometri oculare ed obbiettivo, risultò di 0,124 mm.; quindi la formula (1) darebbe per la tensione superficiale 7,31 mgr./mm., mentre la formula (3) dà il valore 7,82.

In un'altra pipetta il diametro del tubetto era 0,089 mm., il peso di 50 goccioline fu rispettivamente 80 mgr., cioè 1,6 mgr. per la goccia media; il raggio di questa era 0,726 e la tensione superficiale risulta 7,39 colla formula (1), 7,74 colla formula (3).

Quindi anche con pipette affilatissime si possono ottenere buoni valori della tensione superficiale; esse però sono molto fragili, si ostruiscono facilmente, laonde è preferibile usare pipette meno esili.

Gocce complete. — Gli errori che possono derivare dalla possibile differenza fra il peso P che comparisce nelle formule ed il peso P' della goccia caduta, si possono sicuramente evitare se si determina il peso delle cosiddette gocce complete, cioè per es., se appena caduta la goccia si interrompe l'afflusso del liquido e con una lista di carta da filtro, già pesata assieme al recipiente che riceve le gocce, si assorbe il liquido del menisco e lo si pesa assieme alla goccia. Tuttavia Guye e Perrot (Archives des Sciences, 1902) ottennero anche con questo metodo e colla formula (1) valori discordi se ottenuti con tubi di diverso diametro.

È chiaro che anche in questo caso occorre tener conto della pressione interna e misurarla per es. per mezzo del tubo ad S. È anche da notare che se il tubo da cui si staccano le gocce ha un grande diametro, occorrerà anche tener conto dell'angolo α che comparisce nella formula (2); se il diametro del tubo è piccolo ciò non è necessario; ma anche gli errori derivanti dalla differenza fra P e P' sono minori e facilmente calcolabili, e la determinazione del peso delle gocce complete non è punto necessaria.

Si possono anche evitare gli errori suddetti determinando il peso della goccia mentre è ancora aderente, col proiettarne e disegnarne l'immagine su di uno schermo, determinarne l'area e quindi il volume corrispondente per mezzo del teorema di Guldin. Questo metodo apparentemente semplice, richiede moltissimo tempo e può solo essere usato a scopo di studio; ho eseguito parecchie determinazioni con esso (anche collo scopo di calcolare il volume del menisco residuo), ma siccome i risultati sono meno concordi di quelli ottenibili con metodi di gran lunga più agevoli, credo inutile pubblicare i risultati.

Mi pare quindi dimostrato che il metodo delle gocce cadenti, per gocce piccole e lento afflusso del liquido, coll'uso della formula (3) suddetta, dà il valore della tensione superficiale dei liquidi con esattezza uguale e forse maggiore, e con minor dispendio di tempo e cure che cogli altri metodi.

Fisica. — *Influenza d'una deformazione sulla coppia di torsione d'un filo metallico.* Nota del prof. GUIDO ERCOLINI ⁽¹⁾, presentata dal Socio A. RÖRTT.

1. I fenomeni elastici che presenta un filo metallico, già assai complicati quando su di esso si provoca una semplice deformazione che non sia piccolissima, lo diventano ancora molto di più, se si assoggetta a due deformazioni simultanee. Eppure l'utilità di questo studio si manifesta subito, se si pensa come esso abbia mostrato che le deformazioni permanenti non sono indipendenti fra loro, al contrario di ciò che tutte le teorie attualmente proposte intorno ad esse, più o meno implicitamente, ammettono.

Però, mentre finora si sono studiate, almeno in casi assai interessanti, le relazioni che esistono fra la trazione e la torsione, niente si conosce intorno ai fenomeni generati dalla trazione e flessione simultanee; e perciò, date le singolari deformazioni che può subire un filo per grande flessione ⁽²⁾, mi parve utile di occuparmi della questione.

Il fenomeno che ho trovato mi ha spinto ad esaminare altri casi notevoli di deformazioni sovrapposte.

2. La disposizione che ho adottato per esaminare con continuità come varia la coppia di torsione di un filo che venga assoggettato a flessione, è la seguente:

Il filo in studio è fissato sul cilindro, su cui deve avvolgersi, che è di acciaio, ad asse orizzontale e il cui sostegno, costituito da due robuste ghiera di ottone, può girare, di moto praticamente uniforme, intorno ad un asse verticale che coincide con quello del filo. L'estremità inferiore di questo è libera; porta un gancio per attaccarvi dei pesi ed un dinamometro bifilare che dà in ogni istante il valore della coppia di torsione. È questo costituito da una leggera striscia orizzontale di legno, rigidamente collegata col filo, dalle cui estremità, distanti circa 14 cm., pendono due sottili fili metallici che sostengono un'altra sbarretta di legno, munita lateralmente di due coppie di piccoli cilindri di acciaio, che abbracciano due canne metalliche verticali e parallele e mantengono così la parte inferiore del dinamometro in azimut costante.

Per conoscere la rotazione dell'altra, causata dalla torsione dell'estremità superiore del filo, un anello metallico, fissato alla prima sbarra di legno, sostiene una striscia di carta divisa in 360 parti uguali. Poichè è impossi-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel R. Liceo Garibaldi di Napoli. Luglio 1906.

⁽²⁾ Nuovo Cim., aprile 1906.

bile servirsi di un cannocchiale, le letture si riferiscono ad un lungo filo bianco, teso verticalmente davanti all'apparecchio, ponendo l'occhio in modo da far sovrapporre questo filo, quello in studio e le loro immagini date da uno specchio piano: si apprezza il terzo di grado.

La sensibilità del dinamometro si varia con pesi che si applicano alla sua parte inferiore togliendoli di sul filo metallico, in modo che questo si trova sempre soggetto ad una trazione costante.

Per la flessione ho adoprato quattro cilindri di 0,5 , 1 , 2 e 4 cm. di diametro.

I fili studiati, provenienti da un'unica matassa, sono di rame, tutti stirati del 5 %, lunghi, sotto tensione, 100 cm. e del diametro di cm. 0,04.

Ho prodotto torsioni da 2 a 80 giri completi, e dopo ognuna, avvolgendo il filo uniformemente, osservo la variazione della coppia leggendo la rotazione del dinamometro dopo ogni giro del cilindro di avvolgimento.

Il fatto che ho trovato fin dal principio è la rapida diminuzione permanente della coppia nei primi giri di flessione. Così, p. es., pel filo C_{227} , assoggettato a 500 g. e avvolto sul cilindro più sottile, ho avuto:

n	C
0	8356
1	5531
2	4077
3	2821
4	2170
5	1675
10	673

ove n indica il numero dei giri del cilindro, C la coppia in unità arbitrarie, il primo valore della quale è dovuto ad una torsione di 3600° .

L'avvolgimento di meno di un terzo del filo ha ridotto la coppia ad un valore più di dodici volte minore, che però si è mantenuto all'incirca costante in tutto il resto della flessione.

Nello svolgimento la coppia si mantiene praticamente costante e alla fine si verifica sempre una piccola coppia residua.

Se invece, dopo la torsione, si detorce fino a giungere alla coppia nulla, la flessione non genera alcun'altra coppia.

E poichè la diminuzione rapida di coppia si è sempre verificata, con intensità diversa nelle varie condizioni, ho osservato la sua variazione col ripetersi delle flessioni, torcendo il filo sempre dello stesso numero di gradi dopo ogni distendimento.

Riporto per brevità solo i principali valori della coppia in cinque flessioni successive per fili tesi con 1000 g. e torti di 3600° . D indica il diametro del cilindro di avvolgimento, $C_1 \dots C_5$ le coppie contate dalla posi-

zione iniziale di partenza, alla quale è pure riferita la residua segnata nelle linee C_r .

C_u	D	n	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
33	0,5 cm.	0	7818	9320	9567	10027	9861
		1	4946	6689	7119	7234	7616
		3	2425	3777	4177	4556	4866
		5	1482	2471	2781	2983	3267
		10	637	1071	1172	1225	1360
		55	627	498	665	680	700
		$C_r =$	530	680	710	780	798
64	1 cm.	0	8946	9924	9980	10408	10245
		1	5571	6877	6981	7304	7392
		3	2652	3647	3775	3965	4124
		5	1329	1994	2061	2193	2207
		10	498	831	997	1010	1207
		29	326	280	335	350	365
		$C_r =$	831	997	1166	1170	1175
68	2 cm.	0	8651	9832	10300	10623	9838
		1	5571	6261	6681	7218	7300
		3	2981	3651	4000	4300	4515
		5	1329	1994	2180	2320	2615
		10	997	1000	1181	1310	1600
		15	500	240	508	610	720
		$C_r =$	1329	1660	1890	2100	2300
72	4 cm.	0	8053	8787	8809	8911	8800
		1	4610	5457	5623	5956	6608
		3	1991	2658	2700	2991	3289
		5	690	1102	1229	1330	1562
		7	332	298	498	510	665
		$C_r =$	1495	1550	1820	2000	2166

Da questi risultati si deduce principalmente che:

Il valore della coppia iniziale cresce assai dalla prima alla seconda torsione, di meno nelle successive; ma ho trovato sempre che la diminuzione è molto lenta nelle operazioni successive alla quinta. Se nel piano n -coppia si tracciano le curve corrispondenti ai valori riportati, si trova che quella di C_1 è sempre più bassa delle altre, che sono fra loro assai vicine e che, almeno nei valori più piccoli di C , si elevano sempre di più.

Il valore finale della coppia, quando cioè il filo è completamente avvolto, diminuisce da C_1 a C_2 per poi crescer sempre; sicchè la seconda flessione finisce per annullare anche parte del valore della prima C_r .

La coppia residua C_r va sempre aumentando e col numero delle flessioni, e col diametro dei cilindri.

Tutto ciò mostra che è la prima flessione che, più delle successive, incrudisce i fili, i quali al di là della quinta presentano variazioni sempre più piccole, finchè si rompono, assai prima però che se non fossero stati torti.

Se dalle misure eseguite si deduce la variazione di coppia generata dalla prima flessione di uno stesso tratto di filo pei quattro cilindri, ripor-

tando le curve che così si ottengono nel piano lunghezza-coppia ad uno stesso punto A, si hanno quelle a sinistra della fig. 1, che mostrano come al crescere di D diminuisca rapidamente l'effetto della flessione sulla coppia. A destra si vedono le curve corrispondenti a fili nelle stesse condizioni, ma torti con 20 giri completi.

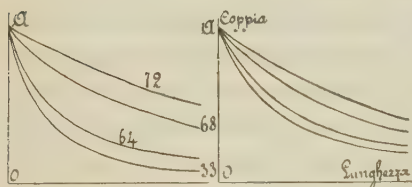


FIG. 1.

Esse sono più vicine tra loro, e quelle date dai cilindri più sottili si abbassano meno rapidamente delle precedenti; cioè al crescere della torsione, diminuisce l'influenza della flessione più grande.

La trazione non altera sensibilmente l'andamento generale di questi fenomeni.

Ho fatto anche una serie di esperienze per esaminare l'effetto delle successive flessioni su fili torti alternativamente in sensi contrari, e qui riporto i principali risultati ottenuti, sotto carica di 1000 g., per torsioni di 10 giri completi; C_c e C_s indicano le coppie dovute a torsioni in un senso e nell'altro.

C_u	D	n	C'_s	C'_c	C''_s	C''_c	C'''_s	C'''_c
42	0,5 cm.	0	6413	8108	8291	9033	8169	8769
		1	4049	5752	6307	7042	6845	6911
		3	1972	3284	4251	4485	4803	4724
		5	1220	1823	2927	2991	3199	3161
		10	688	459	1447	1161	2039	1070
		55	680	325	860	800	1200	920
		$C_r =$	459	— 916	1068	— 1247	1069	— 1350
69	2 cm.	0	8651	10657	10927	11732	11732	12123
		1	4932	7138	8053	8353	8799	8799
		3	2322	3636	5092	4932	5730	5571
		5	997	2487	3036	3145	4124	4182
		10	498	1660	1992	2157	2487	2652
		15	400	1200	897	1315	1450	1625
		$C_r =$	997	— 2652	2981	— 3145	3309	— 3500

È da osservare che qui i valori di ogni coppia sono riferiti alla posizione di riposo assunta dal dinamometro dopo ogni distendimento dei fili.

Le curve, che nel piano n -coppia rappresentano questi risultati, hanno un andamento simile a quelle del caso precedente. Tanto le C_2 come le C_3 vanno successivamente innalzandosi; però la C_2'' dista più da C_2' che da C_2''' e così pure per le C_3 ; e' anche la distanza fra C_2' e C_3' è maggiore di quella fra C_1 e C_2 del primo caso. Le torsioni in sensi inversi producono un rincredimento maggiore di quelle nello stesso senso.

Anche ora il valore assoluto della coppia residua aumenta al crescere del numero delle flessioni e del diametro del cilindro di avvolgimento.

L'insieme dei fatti osservati porta a concludere che « la curva delle coppie in funzione della lunghezza del filo avvolto tende verso la coppia nulla secondo una legge rapida, che l'avvicina tanto più presto all'asse delle coppie nulle, quanto più grande è la flessione ».

Una deformazione che non interessa che una porzione di un filo può dunque quasi annullare permanentemente la sua coppia di torsione.

3. Ma anche la filiera, come la flessione, permette di operare una deformazione su di un tratto di filo; era quindi naturale di vedere se anche in tal caso si verifica lo stesso fenomeno.

Ho perciò adoprato una filiera in acciaio, che ho collocata al posto dei cilindri di flessione, ed ho adottato la stessa disposizione precedente.

Riferisco qui le esperienze eseguite su due fili: C_{u_9} è teso con 35 g., $C_{u_{10}}$ con 500; entrambi sono torti con 10 giri completi, sono lunghi 100 cm. e vengono fatti passare attraverso un foro che provoca un allungamento del 68 %. Con $mm.$ indico il numero di millimetri di cui si accorcia il filo che pende verticalmente.

C_u	C	mm.	C_u	C	mm.
9	8946	0	10	8203	0
	2652	10		2487	10
	975	19		831	20
	665	29		166	29
	333	39		0	39
	0	49		0	50

Come si vede il passaggio di un piccolo tratto di filo attraverso la filiera annulla completamente la coppia di torsione.

La variazione di questa risulta meno rapida, più piccolo è l'allungamento prodotto dalla filiera.

4. Per vedere se anche la trazione produce lo stesso effetto, ho ricorso alla disposizione che adottai in ricerche precedenti ⁽¹⁾.

Un filo rincotto, lungo 100 cm. e soggetto alla tensione costante di 100 g., vien torto nel mezzo con legge sinusoidale nel tempo, facendo rotare un dinamometro trifilare a spirale cilindrica. A 15 cm. dal punto di attacco il filo porta saldata una piccola lastrina di ottone a cui è legato un recipiente costituito da due canne di vetro concentriche che, essendo l'asse dell'interna sul filo in esperienza, viene a trovarsi entro la spirale-dinamometro. Attraverso le spire di questa, dopo aver prodotto una torsione di 2500° e arrestato il moto dell'apparecchio, faccio effluire del mercurio entro il recipiente e osservo la variazione della coppia. Riferisco i risultati ottenuti durante l'efflusso, indicando con C le coppie in unità arbitrarie e con α l'allungamento in divisioni della scala:

	C	n
0	6400	505
1	6300	510
2	6200	514
3	6100	517
4	6000	522
5	5900	528
6	5800	534
7	5700	541
8	5550	548
9	5400	559
10	5250	569
11	5000	584

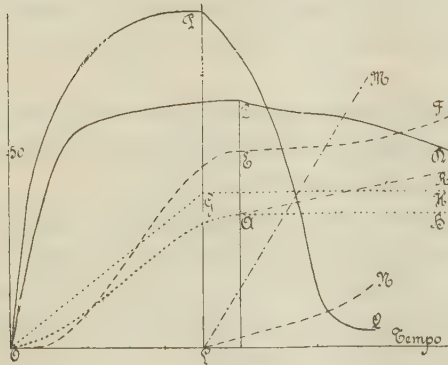


FIG. 2.

Nella figura 2 è schematicamente rappresentata tutta l'esperienza nel piano tempo-deformazione.

⁽¹⁾ Nuovo Cimento, gennaio-febbraio 1906.

S'impone la torsione sinusoidale OA e la coppia varia secondo OC, l'allungamento secondo OE. In A si arresta la torsione, che si mantiene costante (AB), e si comincia l'efflusso (AR); l'allungamento varia secondo EF, la coppia secondo CD.

Il fenomeno cercato, sebbene appena iniziato, come mostrano le curve EF e CD, e ciò a causa dell'insufficienza del mercurio aggiunto (900 g.), è pure assai evidente.

Adottando la disposizione usata per la flessione, ho potuto attaccare, a un terzo di lunghezza di un filo di 100 cm. e stirato del 5 %, un recipiente capace di 2500 g. di mercurio, ed ho avuto i risultati rappresentati con le altre curve della stessa figura 2. Si torce secondo OG e poi si procede a torsione costante GH. In G si comincia l'efflusso del mercurio secondo LM e si legge l'allungamento LN. La coppia, che in principio ha variato come OP, procede poi secondo PQ.

Si scorge subito che allorchè il filo, per l'aggiunta del peso, comincia ad allungarsi, la coppia diminuisce rapidamente, avvicinandosi all'asse delle coppie nulle.

Se si stira *tutto* un filo assoggettato a una coppia di torsione, si sa ⁽¹⁾ che questa si annulla ben presto: le presenti esperienze provano che basta produrre un allungamento *su un solo tratto* del filo per avere lo stesso fenomeno.

5. Anche operando sul filo intero, se si assoggetta *contemporaneamente* a torsione e a trazione, allorchè questa non provoca deformazioni troppo grandi, ho già mostrato ⁽²⁾ che si ha principalmente una alterazione delle curve di trazione, a seconda della differenza di fase fra i moti sinusoidali che generano le deformazioni stesse, mentre la curva delle coppie è poco influenzata.

Resta da vedere l'effetto di una grande trazione sulla coppia in queste condizioni.

Con gli stessi apparecchi, usati nell'altra mia ricerca, ho sperimentato su fili rincotti, assoggettati alla trazione massima di 2500 g., che vi provoca un allungamento permanente del 4 % circa.

Riferisco le esperienze eseguite con quattro di essi: su C₁ ho prodotto la sola trazione, su C₂ questa e la torsione di circa 1250°, che sono in differenza di fase φ di 180°; in C₃ e C₄ φ è rispettivamente 120° e 60°, la torsione partendo in ogni caso da zero. Gli allungamenti sono in divisioni della scala, le coppie in unità arbitrarie.

⁽¹⁾ Bouasse, Annales d. l. Fac. d. Sciences d. Toulouse, 1898-1902.

⁽²⁾ Loc. cit.

	Allungamenti				Coppie		
	C_{u_1}	C_{u_2}	C_{u_3}	C_{u_4}	C_{u_2}	C_{u_3}	G_{u_4}
1	1	1	6	240	900	733	125
2	3	3	18	471	2930	1035	400
3	7	8	96	635	4650	0	925
4	13	17	358	728	5390	0	1710
5	20	37	631	769	4325	325	2800
6	30	74	856	785	2725	980	4350
7	118	150	1024	792	930	1530	5510
8	423	360	1116	795	595	2492	6900
9	639	618	1154	794	590	3650	7650
10	855	842	1161	791	650	4275	8100
11	1008	988	1159	786	710	4500	8300
12	1071	1057	1156	781	930	4510	8415

Nel piano tempo-deformazione questi risultati sono rappresentati nella figura 3. Coll'origine in O si vedono le curve corrispondenti a C_{u_1} e C_{u_2} ,

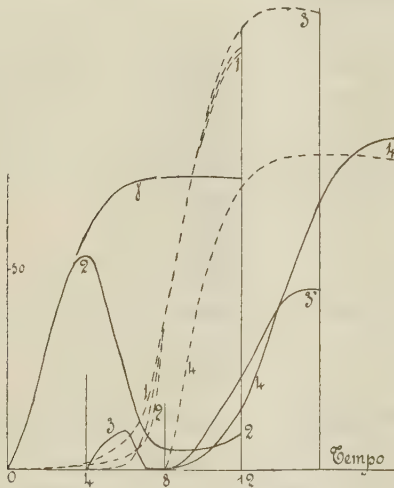


FIG. 3.

la γ rappresentando la variazione della coppia di un filo uguale per la stessa torsione, sotto una trazione costante di 100 g. In 4 partono le curve del C_{u_3} e in 8 quelle del C_{u_4} ; gli allungamenti son sempre a linee tratteggiate.

Si vede che:

Quando $\varphi = 180^\circ$ la coppia cresce rapidamente finchè l'allungamento è piccolo, ma tosto che questo comincia a crescere, la curva della coppia si abbassa presto, avvicinandosi all'asse delle coppie nulle.

In $\varphi = 120^\circ$ la variazione di lunghezza annulla il piccolo valore assunto dalla coppia, che poi cresce assai, nonostante l'allungamento seguiti a prodursi in abbondanza.

In $\varphi = 60^\circ$ esso comincia subito e la coppia cresce da prima un poco lentamente, per giunger poi ad un valore più elevato che nei casi precedenti, a causa dell'incrudimento dovuto alla trazione.

Queste esperienze mostrano nettamente che la diminuzione di coppia si ha sempre quando l'allungamento *comincia* ad esser grande, ma durante la sua formazione i fili si rincrudiscono molto.

Dunque anche per deformazioni *contemporanee* la coppia è notevolmente influenzata da una grande deformazione.

6. Rimane ancora un caso da esaminare. L'esperienza mostra che una torsione permanente produce un allungamento del filo torto tanto più sensibile, quanto maggiore è la trazione a cui esso è soggetto. Si può porre il problema: Se ad un filo si applica un peso inferiore a quello che vi provocherebbe un forte allungamento permanente, e poi si sottopone a torsione, come varia la coppia durante l'allungamento che essa necessariamente genera?

Un filo rincotto e lungo 100 cm. è teso con 2000 g. e torto nel mezzo, di circa 1250° , con legge sinusoidale; i valori della coppia e dell'allungamento ottenuti sono i seguenti:

	C	α
1	435	7
2	700	41
3	1210	66
4	1621	94
5	1835	128
6	2200	168
7	2490	200
8	2690	228
9	2900	252
10	3000	270
11	2890	282
12	2750	286

Nella figura 4 sono tracciate le due curve corrispondenti C ed α , mentre le γ e α sono quelle della variazione di coppia e di allungamento di un filo identico, sottoposto alla stessa torsione e alla trazione costante di 100 g.

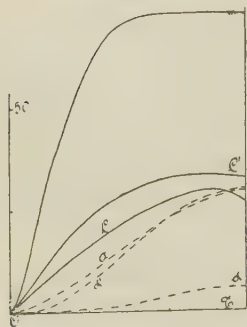


FIG. 4.

Il valore della coppia è, come si vede, molto meno elevato, essendo molto maggiore quello dell'allungamento.

Un altro filo uguale, assoggettato inizialmente a 2500 g., dà le curve C' e α' .

Il rincrudimento provocato dal peso (chè fin da quando comincia ad agire, e quindi prima della torsione, esso produce un certo allungamento) innalza la curva delle coppie.

Ma è manifesto che minore è la variazione di lunghezza prodotta da una data torsione, più grande è la coppia che essa genera.

7. Da tutti i fatti osservati si può concludere che:

1°. Una deformazione (per flessione, passaggio alla filiera, trazione), operata su di una porzione di un filo torto, diminuisce o annulla la coppia di torsione, e tanto più rapidamente, quanto più la deformazione è grande.

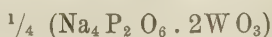
2°. Assoggettando un filo contemporaneamente a torsione e a grande trazione, allorchè l'allungamento comincia ad esser considerevole, la coppia decresce rapidamente e può anche annullarsi, a seconda della fase in cui si trovano le due deformazioni; ma col procedere dell'allungamento, il filo si incrudisce e la coppia cresce.

3°. Maggiore è l'allungamento provocato dalla sola torsione in un filo teso, minore è il valore della coppia da essa generata.

Le deformazioni permanenti non sono indipendenti fra di loro, anche quando una di esse si compia su una parte del filo già alterato dall'altra.

Chimica. — *Sull'acido ipofosforico* (1). Nota di N. PARRAVANO e C. MARINI presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

A differenza dell'acido molibdico (2), l'acido tungstico si scioglie poco nella soluzione di ipofosfato neutro di sodio. Per questa ragione di misure di complessi tungstici abbiamo potuto fare solo quelle riferentisi ad una soluzione la cui composizione corrisponde alla formola $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_6 \cdot 2\text{WO}_3$. Queste soluzioni si ottenevano mescolando acido libero e tungstato sodico nel rapporto di una molecola dell'uno per due dell'altro.



100 cc. di liquido di partenza contenevano gr. 0,1265 di acido ipofosforico, e gr. 0,5158 di $\text{Na}_2 \text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$v = 10^{-3}p$	μ_1	μ_2	μ
32	79.9	80.2	80.1
64	87.9	87.2	87.7
128	95.0	95.5	95.2
256	100.0	100.1	100.1
512	107.3	107.6	107.4
1024	117.8	117.2	117.5

$$\Delta(\mu_{1024} - \mu_{32}) = 37.4.$$

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Roma.

(2) V. Nota fascicolo precedente.

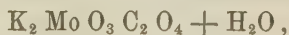
Ora quali deduzioni è lecito trarre dai valori sopra riferiti? Si può asserire che si formino in soluzione i sali complessi la cui esistenza sembra giustificata dai valori di Δ ?

Premettiamo anzitutto a questo riguardo che, sebbene con le determinazioni di potere conduttivo di miscugli di liquidi non si possa sempre definire quantitativamente la natura dell'equilibrio che si forma nel miscuglio, è fuori dubbio però che dai valori della conducibilità si può arguire se ioni differenti si sono uniti in soluzione a costituire un complesso. La formazione di questo è rivelata dalla deviazione che le proprietà del miscuglio dimostrano da quelle che dovrebbero essere se calcolate in modo puramente additivo dalle proprietà dei componenti. Ora, nel caso nostro, l'aggiunta di una molecola di acido molibdico ad una di sale neutro provoca soltanto un piccolo aumento nel valore del potere conduttivo, per modo che la conducibilità del sistema $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$ è ben diversa da quella che additivamente potrebbe calcolarsi da $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ed MoO_3 ; e, quel che è notevole, i valori di μ della nuova soluzione dimostrano una regolarità di accrescimenti con le diluizioni, che non si osserva nella soluzione del sale tetrasodico. L'acido molibdico perciò si condensa con l'ipofosfato, l'influenza acceleratrice costitutiva dell'anidride molibdica che si addiziona prevale sulla influenza ritardatrice puramente additiva, e ne risulta una conducibilità un po' superiore a quella dell'ipofosfato semplice.

Vi è da notare ancora che l'aggiunta successiva di altre quantità di acido molibdico, anzichè provocare ulteriore aumento di potere conduttivo, produce invece sempre diminuzione. Ecco infatti i valori ottenuti per le diverse proporzioni di anidride molibdica a diluizione $v = 32$:

$\frac{1}{4} \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 +$			
$+ \frac{1}{4} (\text{MoO}_3)$	$+ \frac{1}{4} (2\text{MoO}_3)$	$+ \frac{1}{4} (3\text{MoO}_3)$	$+ \frac{1}{4} (4\text{MoO}_3)$
92.5	87.8	84.5	79.0

Che cosa è stato osservato invece in altri casi? Grossmann e Krämer⁽¹⁾ hanno determinato la conducibilità del molibdenossalato potassico



e per verificare la possibilità della formazione di un dimolibdenossalato hanno pure fatto le misure di un miscuglio preparato aggiungendo la quantità necessaria di acido molibdico ad una quantità pesata di $\text{K}_2\text{MoO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$. Ecco i valori che hanno ottenuto nei due casi:

$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{MoO}_3$		$\frac{1}{2} \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{MoO}_3$	
$v = 10^{-3} \varphi$	μ	μ	
32	107.5	110.5	
64	114.5	127.2	
128	121.0	144.8	$\Delta = 91.9$
256	126.6	162.8	
512	132.5	180.4	
1024	140.8	202.4	

⁽¹⁾ Zeit. für An. Ch. 41, 43.

Come si vede, l'aggiunta di nuova quantità di acido molibdico provoca un aumento sensibile del potere conduttivo, e mentre nel sale con 1Mo O_3 si ha $\mathcal{A} = 33.3$, nel miscuglio la cui composizione corrisponde al sale con 2Mo O_3 si arriva ad avere $\mathcal{A} = 91.9$. Sebbene i dimolibdenossalati esistano allo stato solido ⁽¹⁾, pure, siccome la molecola di acido molibdico aggiunto eleva la conducibilità della soluzione e fa crescere il valore di \mathcal{A} da 33.3 a 91.9, non si può ammettere in soluzione l'esistenza di un sale bibasico $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{Mo O}_3$; certo, alle diluizioni studiate, nel miscuglio non si ha condensazione a dimolibdenossalato.

Nel caso nostro invece l'aggiunta di un'altra molecola di acido molibdico alla soluzione $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{Mo O}_3$ anzichè aumento produce diminuzione del potere conduttivo, mentre il valore di \mathcal{A} resta uguale a 40.9, quanto cioè danno i sali di sodio normalmente dissociati degli acidi tetrabasici. E questo, a parer nostro, non può spiegarsi altrimenti che ammettendo che l'acido molibdico continui a condensarsi, e che quindi, siccome col crescere del numero di atomi di cui è composto un anione ne diminuisce la mobilità, col crescere del numero di molecole di anidride molibdica che entrano a formare l'anione complesso, diminuisce la conducibilità della soluzione. Il fatto che le soluzioni $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{Mo O}_3$ danno gli stessi valori di conducibilità sebbene ottenute per vie differenti, mentre additivamente nei due casi si calcolerebbero numeri ben diversi, dimostra pienamente che in esse esiste un sale complesso di quella composizione.

I valori ottenuti per i miscugli con tre e con quattro molecole di anidride molibdica provano che in queste soluzioni alle diluizioni più piccole la condensazione continua a prodursi, ma che, a diluizioni spinte, il complesso comincia a scindersi.

La minore conducibilità del complesso tungstico di fronte a quella del molibdico di eguale composizione è d'accordo con la minore conducibilità che i tungstoperiodati, ad esempio, hanno di fronte ai molibdoperiodati analogamente costituiti ⁽²⁾. Lo stesso dicasi pure del valore di \mathcal{A} che per $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{W O}_3$ è di 37.4, mentre per $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{Mo O}_3$ è di 40.2.

I valori di conducibilità sopra riferiti, dai quali per le soluzioni di composizione $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{Mo O}_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{Mo O}_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{W O}_3$ si ricavano per \mathcal{A} valori che sono quelli richiesti dalla regola di valenza di Ostwald per i sali di sodio normalmente dissociati di acidi tetrabasici, noi crediamo adunque rendano abbastanza verosimile l'esistenza in soluzione di molibdo- e tungsto-ipofosfati, i quali avvalorano in modo indubbio la formola $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ per il sale neutro di sodio, e quindi la molecola doppia $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ per l'acido.

(1) Rosenheim e Liebenekt (loc. cit.).

(2) Zeit. für Phys. Ch. 27, 23, (1899).

Ma noi abbiamo voluto cercare qualche altra dimostrazione dell'esistenza di simili complessi nelle soluzioni da noi studiate, per renderne sempre più verosimile la formazione.

A tale scopo abbiamo scelto fra questi miscugli uno che più si prestasse per la stabilità e la composizione, e su di esso abbiamo eseguito delle determinazioni di numeri di trasporto. Se nella soluzione che ha la composizione $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3$ esiste realmente un sale neutro di sodio normalmente dissociato, di cui l'anione complesso è $(\text{P}_2 \text{O}_6 \cdot 2\text{MoO}_3)^{iv}$, il numero di trasporto di questo anione, deve risultare lo stesso quando lo si calcoli per due vie differenti: cioè dalla variazione di concentrazione che subisce agli elettrodi il fosforo, o dalla variazione di concentrazione che, nelle stesse condizioni, subisce il molibdeno.

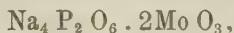
È noto quali gravi difficoltà soprattutto analitiche siano collegate con questo genere di ricerche. Perciò le esperienze che riferiamo non hanno pretesa di esattezza fisica: esse tendono solo a dimostrare l'esistenza di un sale complesso in soluzione. Per le difficoltà analitiche accennate si dovette operare in soluzione piuttosto concentrata; i numeri ottenuti perciò sono bassi.

Il metodo seguito per queste determinazioni è quello indicato dal Bein ⁽¹⁾ per soluzioni di media concentrazione. L'apparecchio era costituito da due tubi ad U saldati su piede di vetro e collegati fra loro da un tubo a T. Gli elettrodi di platino erano lontani fra di loro circa 50 cm. La quantità totale di corrente passata a traverso al liquido veniva determinata per mezzo di un voltmetro ad argento inserito nel circuito.

L'esperienza si faceva a questo modo: dapprima si seccavano e pesavano i due tubi ad U; quindi si collegavano questi fra loro per mezzo del tubo a T, e si empivano della soluzione da elettrolizzare, avendo cura che nessuna bolla d'aria rimanesse nell'apparecchio. Dopo che la corrente era passata per un tempo sufficiente, si interrompeva con una pinza la comunicazione fra i due tubi ad U; quindi il tubo di gomma che serviva di congiunzione si allontanava accuratamente prima dall'uno poi dall'altro dei due tubi, e si pesavano questi. Il contenuto di ciascuno di essi veniva versato in pallone tarato e diluito a 250 cc.; di questi, cento se ne adoperavano per l'analisi del fosforo, e cento per l'analisi del molibdeno.

Il fosforo veniva dosato come si è detto sopra. Il molibdeno veniva precipitato allo stato di solfuro, e pesato come ossido, seguendo le prescrizioni di Friedheim ed Euler ⁽¹⁾.

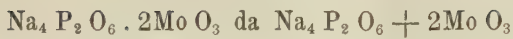
Riportiamo qui due esperienze riferentisi entrambe al complesso



una volta formatosi per addizione di acido molibdico al sale neutro, ed un'altra per reazione tra acido ipofosforico e molibdato sodico.

⁽¹⁾ Berichte der d. ch. Gesell. 28, 2061.

ESPERIENZA I.



Soluzioni	P e s o delle soluzioni	Contenuto prima dell'elettrolisi		Contenuto dopo l'elettrolisi		Variazioni prodotte dall'elettrolisi
		P ₂ O ₆	Mo O ₃	P ₂ O ₆	Mo O ₃	
						Media
Anodica . .	88,07	0,2316	0,3904	0,2735	0,4659	P ₂ O ₆ ± 0,0410
Catodica . .	95,72	0,2517	0,4243	0,2115	0,3473	Mo O ₃ ± 0,0762
		0,4833	0,8147	0,4850	0,8132	

Argento separato nel voltmetro gr. 0,2827 equivalente a:

$$\begin{array}{lcl} \text{gr. 0,1034 di P}_2 \text{O}_6 & ; & \text{gr. 0,1885 di Mo O}_3 \\ \frac{1}{4} \text{ mol. P}_2 \text{O}_6 & & \frac{2}{4} \text{ mol. Mo O}_3 \end{array}$$

Numero di trasporto dell'anione:

$$n_{\text{P}_2 \text{O}_6} = \frac{410}{1034} = 0,396$$

$$n_{\text{Mo O}_3} = \frac{762}{1885} = 0,404$$

ESPERIENZA II.



Soluzioni	P e s o delle soluzioni	Contenuto prima dell'elettrolisi		Contenuto dopo l'elettrolisi		Variazioni prodotte dall'elettrolisi
		P ₂ O ₆	Mo O ₃	P ₂ O ₆	Mo O ₃	
						Media
Anodica . .	92,03	0,2421	0,4076	0,2874	0,4912	P ₂ O ₆ ± 0,0463
Catodica . .	98,12	0,2582	0,4346	0,2108	0,3529	Mo O ₃ ± 0,0827
		0,5003	0,8422	0,4982	0,8441	

Argento separato nel voltmetro gr. 0,3102 equivalente a:

$$\begin{array}{lcl} \text{gr. 0,1134 di P}_2 \text{O}_6 & ; & \text{gr. 2069 di Mo O}_3 \\ \frac{1}{4} \text{ mol. P}_2 \text{O}_6 & & \frac{2}{4} \text{ mol. Mo O}_3 \end{array}$$

Numero di trasporto dell'anione :

$$n_{P_2 O_6} = \frac{463}{1136} = 0,407$$

$$n_{Mo O_3} = \frac{827}{2069} = 0,399$$

I valori ottenuti per il numero di trasporto dell'anione calcolato dalla variazione di concentrazione sia del fosforo che del molibdeno dimostrano che nelle soluzioni studiate, ottenute per due vie differenti, esiste veramente uno stesso anione complesso. Le misure di trasporto confermano perciò quanto avevamo dedotto prima dalle determinazioni di conducibilità.

Da quanto abbiamo esposto finora, la tetrabasicità, e quindi la formola doppia della più semplice supponibile, resta messa fuori dubbio per l'acido ipofosforico. Una volta stabilito perciò che la formola di questo è $H_4 P_2 O_6$, abbiamo voluto completarne lo studio in soluzione acquosa, determinandone la conducibilità elettrica molecolare, ed ecco i valori ottenuti:

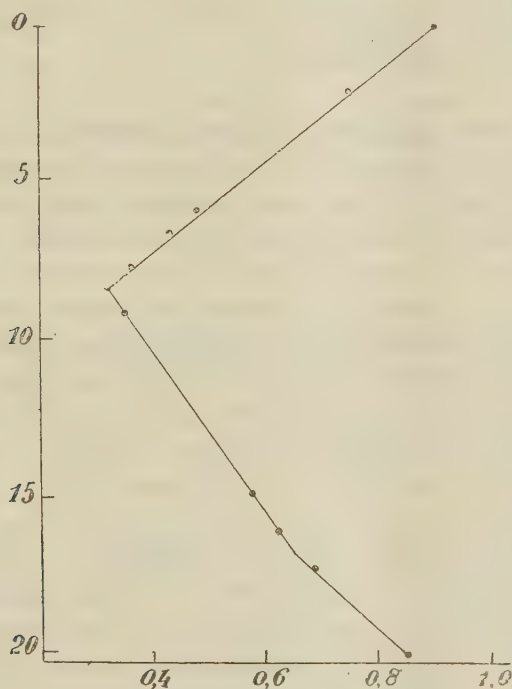
$H_4 P_2 O_6$			
$v = 10^{-3} \varphi$	μ_1	μ_2	μ
32	420.9	420.0	420.4
64	469.9	470.1	469.8
128	521.8	522.4	522.1
256	581.0	581.3	581.1
512	646.2	646.2	646.2
1024	717.8	718.1	717.6

Questi valori dimostrano che l'acido ipofosforico trovasi in soluzione scisso in due ioni idrogeni e un ione $H_2 P_2 O_6$. E ciò si accorda col suo comportamento acidimetrico: sono i due ioni idrogeni dissociati che si rivelano nella neutralizzazione dell'acido fatta con soda adoperando come indicatore il metil-orange o la resistenza elettrica. Infatti un cc. di soluzione di acido contenente gr. 0,01349 di $H_4 P_2 O_6$ ha consumato con metil-orange cc. 8,4 di soluzione $N/50$ di NaOH, e, adoperando come indicatore la resistenza elettrica (¹), ha dato i valori seguenti di conducibilità specifiche:

cc. di NaOH $\frac{N}{50}$	conducibilità specifiche	mol. di alcali per 1 di acido
0	0.917	0
2	0.761	0.48
6	0.482	1.44
7	0.400	1.68
8	0.351	1.92
9	0.370	2.16
11	0.434	2.64
15	0.596	3.60
16	0.631	3.84
17	0.675	4.08
20	0.859	4.80

(¹) Kohlrausch, W. Ann. 26, 225; Molati, Zeit. für An. Ch. 22, 445; Molati e Mascetti. Gazz. chim., it., parte I, pag. 93, 1901.

Servendosi di questi numeri, portando in un sistema di assi coordinati le conducibilità specifiche sulle ascisse, e i cc. di alcali sulle ordinate, l'andamento della neutralizzazione dell'acido ipofosforico si può rappresentare con questa curva:



Questa ci dice che la conducibilità dell'acido va man mano diminuendo per aggiunta di soda fino a neutralizzazione dei due idrogenoioni; raggiunta la formazione del sale $\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_6$ la conducibilità non diminuisce più, ma cresce regolarmente fino a neutralizzazione di tutti e quattro gli atomi di idrogeno. Quando questi sono tutti neutralizzati l'aggiunta di alcali provoca un aumento più rapido di conducibilità. Nella curva perciò appaiono due minimi: uno in corrispondenza del sale acido $\text{Na}_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_6$, e l'altro del sale neutro $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_6$.

Riassumendo quanto finora si è esposto possiamo dire:

1° che all'acido ipofosforico spetta la formola $\text{H}_4 \text{P}_2 \text{O}_6$, e che esso trovasi scisso in soluzione in $\text{H}^+ \text{H}^+$ e $\text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_6$.

2° che l'ipofosfato neutro di sodio si combina in soluzione con le anidridi molibdenica e tungstica e forma wolframo- e molibdo-ipofosfati complessi, di cui l'esistenza è resa verosimile dai valori del potere conduttivo e di Δ osservati nei vari casi, ed è confortata dai risultati delle esperienze di trasporto.

Chimica. — *Sulla solanina estratta dal Solanum sodomaeum* Linn (¹). Nota di GIUSEPPE ODDO ed AMEDEO COLOMBANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel primo lavoro pubblicato su questo argomento (²) abbiamo notato che la solanina da noi ricavata dal *S. sodomaeum* Linn. dava percentuali di carbonio e d'idrogeno, le quali non differivano molto da quelle trovate da altri chimici con solanina proveniente dai germi di patate, ma conteneva circa il 3 % d'azoto; e perciò la formola grezza che ne veniva calcolata $C_{23}H_{39}NO_8$ non si accordava con nessuna delle molte proposte per campioni di altra provenienza — dalle più semplici, come quelle di Kletzensky $C_{21}H_{35}NO_7$ e di Cazeneuve e Breteau $C_{28}H_{47}NO_{10}$, i quali vi avevano trovato rispettivamente 3,39 e 2,53 d'azoto; alle più complesse, come quelle di Zwenger e Kind $C_{43}H_{71}NO_{16}$, e di Firbas $C_{52}H_{93}NO_{18}$, che vi avevano trovato d'azoto per cento 1,31 e 1,42 il primo; 1,39; 1,30 e 1,56 il secondo.

Questa discrepanza aveva tanto più richiamato la nostra attenzione perchè le nostre ricerche in quel lavoro non si erano limitate all'analisi. Per i primi determinammo il peso molecolare della sostanza in soluzione acetica e trovammo il valore 543, invece di quello calcolato per la nostra formola 466,45. Ne preparammo il cloridrato, abbastanza stabile; però la determinazione di cloro ci diede 5,93 %, mentre per $C_{23}H_{39}NO_8 \cdot HCl$ si calcola 7,18. Ne effettuiamo la scissione idrolitica e ne ricavammo un esoso e solanidina, che fondeva a 190-192°; mentre un campione proveniente dalla fabbrica Schushard, di cui ignoravamo il materiale d'origine, purificato ugualmente, fondeva a 210-214° nelle medesime condizioni; ed inoltre la nostra mostrava una composizione rispondente alla formola $C_{19}H_{29}NO$, la quale non dava il modo di spiegare il processo d'idrolisi.

Tutto ciò c'induceva a non proporre come definitive le formole da noi calcolate per la solanina e la solanidina « perchè, dicevamo, i più piccoli errori sperimentali tollerabili in tutte le determinazioni di azoto fanno modificare invece per queste due sostanze notevolmente la formola grezza (³) » e ci siamo impegnati fin d'allora di sottoporre tutto a più ampie ricerche di controllo.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R Università di Cagliari.

(²) Gazz. chim. ital. 35, I, 27 (1905).

(³) Loc. cit., 45.

Nel continuare questo studio, dopo aver trovato l'interessante processo d'estrazione della solanina per mezzo delle soluzioni acquose d'acido solforico a 2,5 %, descritto nella seconda nostra Nota ⁽¹⁾, che ci fornì subito ed abbondantemente del prodotto e ci permise d'isolare un nuovo acido organico, abbiamo voluto quindi riprendere il lavoro d'analisi.

Ma purificando la solanina a questo scopo, ci siamo accorti di una grave difficoltà, che nel primo lavoro c'era sfuggita, perchè non capita di frequente nelle ricerche sulle sostanze organiche: sapere cioè a quale criterio dovevamo affidarci per giudicare quando il prodotto era diventato perfettamente puro; poichè le nuove ricerche ci dimostravano che nessuna fiducia si poteva avere nè nel punto di fusione, nè nell'aspetto bianco cristallino macroscopico — caratteri ai quali, con noi, tutti i chimici si erano affidati sino ad ora.

Difatti in quanto al punto di fusione fin dal primo nostro lavoro avevamo osservato che non si ottenevano risultati concordanti; da principio attribuimmo questo fatto ora ai diversi metodi di preparazione, che forse conducevano a prodotti diversi: ora ad una probabile azione specifica dei vari solventi, come gli alcoli etilico e metilico — analogamente a ciò che è stato osservato da Knorr ⁽²⁾ e da altri con sostanze diverse. Non tardammo però ad accorgerci, studiando questo fatto, che anche un medesimo campione di solanina può dare l'apparenza di fondere, decomponendosi, a temperatura più o meno elevata, secondo che si riscalda con fiamma più o meno alta, nel solito tubicino capillare e nell'apparecchio per punti di fusione a doppio bagno d'acido solforico: avviene cioè non fusione con decomposizione, come s'era descritto sempre, e tanto meno prima fusione completa e poi decomposizione, come ancora più erroneamente, perchè del tutto contrario all'evidenza dei fatti, ha creduto d'osservare altri ⁽³⁾; ma decomposizione progressiva con l'innalzamento della temperatura, come mostra l'annerimento graduale della sostanza, con formazione anche di prodotti liquidi, sino a raggiungere la temperatura in cui tutto si solleva in bolle nel tubicino. Facendo uso di fiamma bassa, come noi più spesso nel nostro primo lavoro, la sostanza a circa 235-240° incomincia ad annerire; tra 240-245° fornisce una parte liquida; ma resta sempre una massa nera, non fusa, splendente, attaccata al tubicino, sino a che a 250-255° tutto si solleva in bolle. Se invece si riscalda con fiamma alta, si spostano questi dati, pure svolgendosi nello stesso senso, sino ad arrivare ad avere l'imbrunimento della sostanza a circa 260°, formazione di una parte liquida tra 270-275°, restando sempre ancora una frazione come massa solida, nera, lucente, attaccata al tubicino, e sollevamento totale in bolle tra 275-280°.

⁽¹⁾ Berichte 38, 2755 (1905) e Gazz. chim. ital. (1906), I, 310.

⁽²⁾ Annalen 306, 338.

⁽³⁾ G. Romeo, Gazz. chim. ital., 1905, II, 579.

Questa graduale decomposizione si osserva ancora meglio, ma con qualche variazione, operando sempre in apparecchio per punto di fusione con quasi un grammo di sostanza, in un tubicino di circa due terzi di centimetro di diametro, e tenendo il bulbo del termometro immerso nella sostanza: incomincia allora ad ingiallire verso 150° ; ma non progredisce molto il mutamento di colore sino a circa 250° — secondo sempre la rapidità maggiore o minore del riscaldamento — alla quale temperatura si vanno notando delle bolle gassose nella massa, che si va sempre più oscurando, mentre le bolle aumentano. Continuando a riscaldare si ottiene una sostanza attaccaticcia bruna, che sviluppa da tutte le parti bolle, le quali investono buon tratto del tubo; ma anche sino a $290-292^{\circ}$, in cui è necessario sospendere, non si arriva a raccogliere in queste condizioni alcuna frazione liquida. Lasciando raffreddare, a circa 250° il termometro resta così aderente alla sostanza formatasi, che non si riesce a strapparla se non ritornando a riscaldare. Studieremo in altro lavoro i prodotti che dà la solanina in questa decomposizione col calore.

Venuto meno pertanto questo carattere per riconoscere se i campioni di solanina fossero veramente puri, non ci rimase che affidarci allo studio dei cristalli al microscopio — che ci siamo potuti intanto procurare — ed abbiamo ritenuto puro da allora in poi, ed usato per l'analisi, quel prodotto che si presentava uniformemente cristallino, nei bei prismi caratteristici della fotografia che presentiamo:

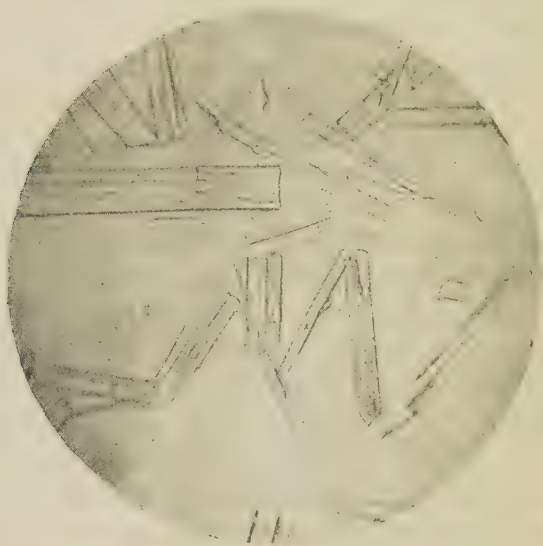


FIG. 1.

Abbiamo potuto così osservare il modo come procede la purificazione: appena ottenuta la solanina per precipitazione presenta spesso delle forme

cristalline circolari, come un aggregato di cellule, quasi uniformi, ma sempre più o meno colorate; cristallizzandola dall'alcool a circa ottanta per cento, ripetute volte, va diventando sempre più bianca ed al microscopio assieme a delle masse amorfe rossastre si vanno sempre più osservando delle scagliette cristalline e delle forme lenticolari, spesso incrociate, o prismetti aghiformi aggruppati a ciuffo. Dopo quattro cristallizzazioni il prodotto ad occhio nudo si direbbe puro, perchè perfettamente bianco e d'aspetto cristallino; al microscopio invece si presenta come mostra questa seconda fotografia, pur avendo usato sempre la cura d'impiegare a caldo un piccolo eccesso di solvente, e lasciando cristallizzare tranquillamente (¹)

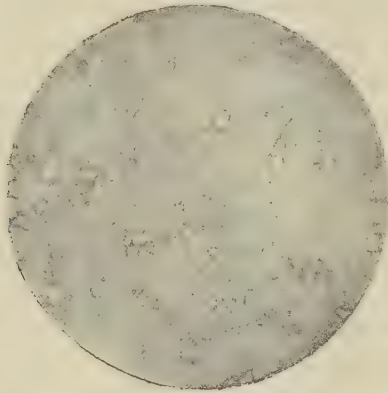


FIG. 2.

Per purificare più rapidamente il prodotto conviene procedere come segue: dopo averlo estratto col metodo da noi descritto nella seconda Nota, citata sopra, si cristallizza 2 o 3 volte dall'alcool a circa ottanta per cento; quindi si ridiscioglie in soluzione diluitissima d'acido solforico puro, si filtra su doppio filtro di carta e si riprecipita con idrato sodico all'alcool; si lava bene sino a reazione neutra delle acque che filtrano, si fa perdere un po' dell'acqua che trattiene, passando il filtro medesimo su carta bibula e si ritorna a cristallizzare per altre 2 o 3 volte dal medesimo solvente, sino ad ottenere i cristalli prismatici uniformi della fotografia prima. Talvolta conviene ripetere una seconda volta questo passaggio all'acido solforico e riprecipitazione con soda, e poi ritornare a cristallizzare.

Impiegando come solvente sia alcool etilico che metilico, ed ugualmente diluito sempre a circa ottanta per cento, il processo di purificazione si svolge

(¹) Questo prodotto fu ottenuto usando bacche di *S. sodomaeum* raccolte sulla spiaggia di Messina ed estraendo e purificando la solanina col metodo descritto dal sig. G. Romeo (loc. cit.). Lo stesso aspetto presenta se si estrae col processo da noi descritto dalle bacche di Messina o di Cagliari, e sempre dopo quattro cristallizzazioni dell'alcool diluito.

allo stesso modo e si arriva al medesimo prodotto, come mostrano i seguenti nuovi risultati d'analisi, per le quali il prodotto delle determinazioni III, IX e X fu purificato per mezzo dell'alcool metilico, e quello delle altre dall'alcool etilico, ma in preparazioni diverse; e perciò le riportiamo così numerose a maggiore conferma.

L'essiccamento veniva eseguito sempre prima all'aria, quindi si polverizzava bene la sostanza, si conservava o no in essiccatore su acido solforico, secondo le occorrenze, e finalmente si riscaldava a bagno d'olio in corrente un po' rapida d'aria secca sino a peso costante. Una valvola contenente acido solforico puro chiudeva il tubo di Mitscherlich: l'acido in essa rimase sempre quasi del tutto incolore, e ciò mostrava che non avveniva alcuna perdita di sostanza organica durante l'essiccamento; inoltre quest'acido diluito alla fine con molta acqua dava soluzione limpida, che non si colorava col reattivo di Nessler.

In queste condizioni l'essiccamento procede abbastanza rapidamente, come si vede da uno dei molti casi simili che qui riportiamo. La sostanza impiegata era gr. 2 circa ed era stata disseccata e polverizzata come s'è detto sopra. Dopo tre ore di riscaldamento aveva perduto in peso gr. 0,0572; trascorse altre due ore gr. 0,0011; e dopo un'altra ora si è trovato il peso precedente.

Le determinazioni d'azoto furono tutte eseguite col metodo di Dumas, facendo uso della pompa a mercurio:

I.	Sostanza	gr. 0,2544:CO ₂	gr. 0,5679; H ₂ O	gr. 0,1924.
II.	"	" 0,2700:CO ₂	gr. 0,6042; H ₂ O	gr. 0,2086.
III.	"	" 0,2731:CO ₂	gr. 0,6116; H ₂ O	gr. 0,2131.
IV.	"	" 0,6698:N cc.	15,03 a 20°,5 e mm.	771 di Hg.
V.	"	" 0,7139:N cc.	17 a 27° e "	752 di Hg.
VI.	"	" 0,7310:N cc.	17,5 a 25°,8 e "	753 di Hg.
VII.	"	" 0,8128:N cc.	18,5 a 22°,5 e "	750,6 di Hg.
VIII.	"	" 0,7765:N cc.	17,6 a 23°,5 e "	745,8 di Hg.
IX.	"	" 0,7317:N cc.	18,58 a 29°,4 e "	750,5 di Hg.
X.	"	" 0,5370:N cc.	12,3 a 24°,5 e "	751,5 di Hg.

Trovato %										
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C	60,88	61,03	61,07	—	—	—	—	—	—	—
H	8,40	8,58	8,55	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	2,64	2,56	2,62	2,53	2,49	2,72	2,52

Composizione media

C	60,99
H	8,51
N	2,58
O	27,92
	<hr/> 100,00

che differisce dalla media delle analisi riportate nella nostra prima Memoria per cento soltanto di $+0,36$ in C; $-0,13$ in H; $-0,49$ in N e $+0,26$ in O. Tuttavia queste piccole differenze, che sarebbero quasi trascurabili, a causa della scarsa percentuale di azoto modificano notevolmente la formola grezza per la solanina. Essa difatti invece di quella $C_{23}H_{39}NO_6$, allora calcolata, risulta $C_{27}H_{47}NO_9$, la quale richiede:

C	61,19
H	8,96
N	2,65
O	<u>27,20</u>
	100,00

mentre per la formola $C_{28}H_{47}NO_{10}$, proposta da Cazeneuve e Breteau, per la solanina estratta dai germi di patate si richiede:

C	60,27
H	8,52
N	2,51
O	<u>28,70</u>
	100,00

Tutto ciò dimostra come sia quasi ozioso voler ricavare quella formola esattamente dalla composizione centesimale della solanina ⁽¹⁾, come del resto ha mostrato finora l'esperienza. Solo un esteso studio sui sali ch'essa forma, su altre possibili combinazioni, specialmente con composti azotati allo scopo d'aumentarne la percentuale di questo elemento in modo da risentirne poco dei piccoli errori sperimentali dovuti ai metodi di determinazione che conosciamo, e lo studio completo dei prodotti di scissione ci potrà apportare, assieme con le altre, anche questa notizia in modo definitivo.

Era nostra intenzione di non pubblicare questo lavoro senza averne prima compito almeno questa nuova parte: ma poichè uno di noi (Oddo) è passato alla direzione dell'Istituto di chimica generale dell'Università di Pavia, abbiamo dovuto limitare per ora il nostro compito comune alle analisi ⁽²⁾. Le ricerche della solanina del *S. sodomaeum* saranno continuate però in quell'altro laboratorio, appena sarà possibile.

⁽¹⁾ Gazz. chim. ital. (1905), II, 579.

⁽²⁾ Le cure, non poche nè lievi, del nuovo laboratorio non mi hanno permesso di presentare prima d'ora per la pubblicazione questo lavoro, compito con Colombano da quasi un anno.

Facciamo notare intanto che la formola da noi ora calcolata soddisfa molto meglio dell'altra alle determinazioni che abbiamo pubblicato nel primo lavoro sul peso molecolare e sulla percentuale di cloro nel cloridrato. Difatti:

1°) Per $C_{27}H_{47}NO_9 \frac{1}{2}H_2O$ si calcola $M = 538,47$; e noi trovammo 543, come abbiamo detto avanti.

2°) Per $C_{27}H_{47}NO_9 \cdot HCl$ si calcola $\% Cl$ 6,16 e

per $C_{27}H_{47}NO_9 HCl \frac{1}{2}H_2O$ 6,07, e noi trovammo allora 5,93.

Finalmente per assicurarci che durante l'estrazione col processo all'acido solforico la solanina non subiva alcuna alterazione, l'abbiamo voluta preparare in condizioni nelle quali vien evitata ogni possibilità d'azione idrolizzante o altro, impiegando il seguente nuovo metodo: le bacche di *S. sodomaeum* vengono pestate bene in un mortaio di porcellana, prima da sole per ridurle quasi in poltiglia e poi con circa un terzo del loro volume d'alcool ordinario; il liquido si decanta e si filtra ed il residuo solido si tratta allo stesso modo con alcool per una o due volte ancora e finalmente si sprema a mano o a pressa dentro un sacco di lana o di tela. La soluzione alcoolica limpida si tratta a temperatura ordinaria con acqua contenente circa il 5 % d'ammoniaca sino a precipitazione completa, ed il precipitato abbondante, che subito si forma, si raccoglie su filtro di carta: dopo due o tre lavaggi con acqua alcoolica esso resta di un bianco sporco o giallastro, uniformemente cristallino al microscopio (scagliette quasi circolari). Purificata soltanto per ripetute cristallizzazioni da alcool, alla solita diluizione, sino ad averla in prismi uniformi al microscopio, all'analisi ha dato i seguenti risultati, concordanti con quelli ottenuti con la solanina estratta col processo all'acido solforico:

Gr. 0,5938 di sostanza, disseccata a 105° , come i campioni precedenti, diedero cc. 13,00 d'azoto a 15° e mm. 743,9 di Hg.

Trovato %

N 2,50

Concorda pure oltre la forma cristallina il comportamento al calore.

Diremo ancora intorno a quest'ultimo processo d'estrazione che dalle acque madri si ricava facilmente per distillazione l'alcool e dal residuo acquoso acidificato e filtrato si estrae l'acido organico da noi scoperto, che anche qui dà colorito rosso alla soluzione alcalina. Dalle bacche residuali

per immersione nel solito bagno d'acido solforico a 2,5 % si ricava, col metodo descritto nella seconda nostra Nota, altra quantità di solanina.

Questo metodo all'alcool si presta anche per esperienza di scuola, data la sua rapidità ed eleganza; certamente però è molto meno conveniente dell'altro nostro metodo all'acido solforico, al quale, bisogna sempre ricorrere per l'estrazione in grande (¹).

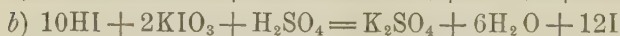
(¹) Al dott. G. Romeo, che ha voluto analizzare anch'esso della solanina dal *S. sodomaeum* (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 119 e Gazz. chim. ital., loc. cit.) abbiamo già fatto altrove alcune osservazioni (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 128). Alla sua replica (Ibid., 156 e Gazz. chim. ital., loc. cit.) ed al dott. A. Soldaini, del medesimo laboratorio, che ha voluto pure occuparsene (Rend. Soc. chim. di Roma, 1905, 159) abbiamo implicitamente risposto nel corso di questa Nota, esponendo i nostri risultati, ed abbiamo mostrato avanti, speriamo con sufficiente evidenza, che il prodotto ottenuto dal dott. Romeo non è puro. Facciamo uso l'uno e l'altro del microscopio, che noi consigliamo come unico mezzo finora per esser sicuri della purezza della solanina; ripetano e facciano ripetere la determinazione del punto di fusione e le analisi, e non potranno non accorgersi delle inesattezze nelle quali sono incorsi; inesattezze quasi volute dal dott. Soldaini, il quale proponendosi di controllare le nostre determinazioni di azoto nella solanina ha finito col dimenticare quasi l'obbiettivo, e col controllare invece l'applicabilità del metodo di Kjeldahl per determinazioni così delicate, scegliendo la solanina soltanto come sostanza di analisi!

Noi abbiamo potuto constatare quelle loro inesattezze ritirando appositamente delle bacche dalle spiagge di Messina ed estraendo la solanina col processo Romeo, ma terminando di purificarla col metodo nostro: i risultati furono identici a quelli che avevano ottenuti con le bacche delle spiagge di Cagliari.

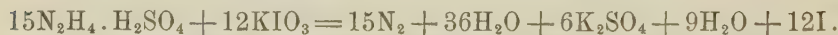
In quanto al processo d'estrazione finalmente diremo al dott. Soldaini: continui pure a tentarne quanti se ne possono immaginare; però finora non ne ha trovato alcuno più semplice, più rapido, meno costoso e che dia migliore rendimento di quello da noi descritto coll'acido solforico; e sarà ben difficile che lo trovi. Inoltre dell'olio ricavato dai semi quando venne la di lui pubblicazione ne avremmo potuto mettere a sua disposizione già più di grammi cento, quantunque ancora non ne avessimo fatto cenno nelle nostre Note. Ed al dott. Romeo rammenteremo, e per l'ultima volta, poichè ha voluto persistere nell'errore nella replica, che, a meno non si faccia per diletto o per altro scopo prestabilito, in chimica estrarre un prodotto significa estrarlo per quanto completamente è possibile. È vero, com'egli dice, che il chiarissimo prof. Gaglio insegnò a Messina, or sono molti anni, ad estrarre la solanina dal succo delle bacche del *S. sodomaeum*; ma pare che la buona tradizione dell'ottimo metodo da lui usato si sia perduta col tempo; perchè il Gaglio, come cortesemente ha detto ad uno di noi (Oddo), non trascurò mai di estrarre pure a parte la quantità di prodotto, per necessità di cose notevole, che rimane nelle bacche, per quanto bene compresse — e questo era appunto il nostro asserto. Oddo e Colombano.

Chimica. — *Sul dosaggio iodometrico dei sali d'idrazina e sul loro impiego nelle analisi volumetriche* ⁽¹⁾. Nota di ENRICO RIMINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nell'anno 1899 pubblicai nella Gazzetta Chimica Italiana (vol. XXIX, parte I, pag. 265), un nuovo metodo per il dosaggio dell'idrazina fondato sulla reazione che avviene fra questa e l'acido iodico. Mescolando infatti un sale d'idrazina con un iodato, si ha sviluppo di azoto e l'acido iodico viene ridotto in iodio. La reazione avviene in due fasi:



e può essere espressa dalla seguente eguaglianza finale:

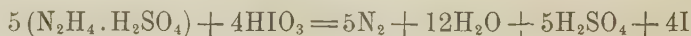


Si può quindi determinare quantitativamente l'idrazina misurando l'azoto sviluppato o meglio, dopo aver cacciato per ebollizione lo iodio messo in libertà, titolando l'eccesso di iodato, con iposolfito sodico previa aggiunta di ioduro ed acidificazione con acido solforico.

Questa mia Nota venne riassunta dal Chemisches Central-Blatt 1899, vol. II, pag. 45; dal Bulletin de la Société chimique de Paris 1900, tomo XXXIV, pag. 353 e dal Deuxième Supplément au dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Wurtz, fascicolo 45°, pag. 250.

In questi due ultimi periodici peraltro, in modo inesatto, perchè secondo gli autori della recensione parrebbe si dovesse dosare lo iodio messo in libertà, mentre io asserisco di non potersi *naturalmente pensare ad una titolazione del iodio separatosi poichè l'iposolfito lo ridurrebbe a ioduro il quale, alla sua volta, trovandosi in soluzione acida, reagirebbe coll'eccesso di iodato.*

Due anni dopo il Riegler ⁽²⁾ propose « Eine einfache gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Formaldehyds » il quale consiste nel far reagire la formaldeide con una soluzione titolata d'idrazina e nel rititolare l'eccesso di questa mediante l'acido iodico che pone in libertà tutto l'azoto dell'idrazina, non combinata, secondo l'equazione:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

⁽²⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 40 (1901), pag. 92.

Come è evidente, tale eguaglianza non differisce da quella data da me se non per essere stata divisa per tre. Anzichè l'apparecchio Schultze-Tiemann egli molto opportunamente adopera per il dosaggio dell'azoto l'azotometro Knopp-Wagner a spostamento d'aria.

Il Riegler si è servito ulteriormente della reazione fra iodati ed idrazina per creare nuovi metodi gazometrici di numerose sostanze; ma non accenna mai al mio metodo apparso altresì, benchè con molto ritardo, nella stessa *Zeitschrift für analytische Chemie* [40 (1901), pag. 420] anteriormente alla massima parte delle pubblicazioni del Riegler.

Nè questi fu sempre felice nell'impiegare l'idrazina, come ad esempio nel suo « Eine neue gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Zuckers »⁽¹⁾.

Anche De Girard e De Saporita nella loro « Note sur l'emploi du sulfate d'idrazine dans les analyses gazométriques »⁽²⁾ credettero di poter consigliare il solfato d'idrazina pel dosaggio gazometrico del glucosio; ma lo scorso anno in una mia Nota « Sull'impiego dell'idrazina nei dosaggi gazometrici »⁽³⁾ rilevai come fosse errata la loro equazione in quanto che non tien conto dell'azione dell'idrazina sull'ossidulo di rame; e come non si possa eseguire un dosaggio rigoroso del rame con soluzioni alcaline d'idrazina il cui eccesso sarebbe ulteriormente distrutto per opera di nuove quantità di sali di rame che si formano a spesa dei sali alcalini presenti e del rame già ridotto.

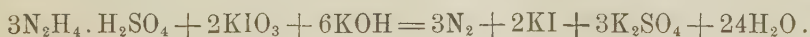
Da taluno si potrebbe obbiettare che il mio metodo iodometrico di dosaggio dell'idrazina è complicato in causa della necessità di eliminare, per ebollizione, lo iodio per potere in seguito procedere alla titolazione dell'eccesso di iodato.

Ora io ho semplificato il procedimento operando in soluzione alcalina.

In tal modo avviene solamente la riduzione del iodato in ioduro e si evita che queste sostanze reagiscano tra di loro e pongano in libertà iodio.

Si limita cioè la reazione alla prima fase accennata nel principio di questa Nota.

Nel caso del solfato d'idrazina, la seguente equazione indica l'andamento del fenomeno:



I dosaggi gazometrici, eseguiti per spostamento d'aria con un nitrometro di Lunge, hanno dimostrato, come era prevedibile, che lo svolgimento di azoto è rapido e completo quanto operando con acido iodico.

(¹) *Deutsche medicin. Wochenschrift* (1901), n. 20, pag. 317; *Zeitschrift für analytische Chemie*, 40 (1901), pag. 565.

(²) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, tomo XXXI (1904), pag. 905.

(³) *Atti della Reale Accademia dei Lincei* [5] 14, I, pag. 386.

Per ciò nel dosaggio della formaldeide secondo il metodo di Riegler è consigliabile titolare l'eccesso dell'idrazina con iodato in soluzione alcalina tanto più che è noto, per le ricerche di Pulvermacher, che mentre la formalazina non è perfettamente stabile in ambiente acido, è al contrario talmente stabile di fronte agli alcali che si può precipitare dalle sue soluzioni mediante un alcali bollente.

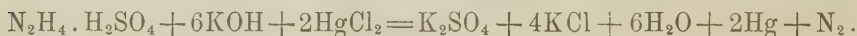
Dalla su riportata eguaglianza, si ricava che occorrono sei molecole di potassa per neutralizzare l'acidità che si libera in seguito alla distruzione delle tre molecole del solfato d'idrazina. Non si può pensare peraltro di eseguire un dosaggio alcalimetrico impiegando una quantità nota di una soluzione titolata di potassa e determinandone poi l'accesso utilizzando come indicatori il ioduro formatosi nella reazione, l'eccesso di iodato e la salda d'amido; perchè non appena si versa l'acido, si libera iodio che dà la colorazione persistente del ioduro d'amido.

Quindi è necessario acidificare, previa aggiunta di ioduro, in modo da decomporre l'eccesso di iodato e rititolare con iposolfito tenendo conto che occorsero due molecole di iodato per distruggerne tre d'idrazina.

Operando in tali condizioni si impedisce la formazione dello iodio e si può procedere direttamente alla determinazione dell'eccesso di iodato.

* * *

Nella seduta dell'8 novembre 1903 alla Società Chimica di Roma feci una comunicazione « Sul dosaggio dell'idrazina e di alcuni suoi derivati » intrattenendomi in modo particolare sul dosaggio gasometrico dei sali di mercurio coll'idrazina in soluzione alcalina, dimostrando che l'andamento della reazione si doveva esprimere colla seguente eguaglianza:



Un riassunto di questa comunicazione apparve nel n. 16, a pag. 113 dei Rendiconti della Società e la Nota originale pubblicata per intero nei Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei (5) 12, II, 376-381 e nella Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXIV, parte I, pag. 224 ed in riassunto nel *Chemisches Central-Blatt* 1904, vol. I, pag. 213 e nel *Bulletin de la Société chimique de Paris*, vol. XXXII, pag. 829.

Nel 1905 Erich Ebler in un opuscolo pubblicato ad Heidelberg, intitolato « *Analytische Operationen mit Hydroxilamin und Hydrazinsalzen* » si occupa egli pure, fra altro, di dosare i sali di mercurio con soluzioni alcaline di idrazina. In questa pubblicazione (nota a pag. 50) dopo aver premesso che le sue ricerche erano in massima parte compiute quando comparve il mio lavoro sulla stessa reazione, dichiara di aver ottenuto risultati concordanti coi miei.

In seguito l'Ebler ha pubblicato parte del contenuto del suo opuscolo in due memorie nella Zeitschrift für anorganische Chemie 1905, vol. 47, pag. 371 e 377.

Con mia sorpresa ho rilevato che nella seconda di queste Note intitolata: « Die gasometrische und titrimetrische Bestimmung des Quecksilber durch Hydrazinsalze, und die gasometrische Bestimmung des Hydrazins durch Queksilbersalze » l'Ebler ha soppresso non solo le dichiarazioni su riportate, ma qualsiasi accenno al mio lavoro. Tale soppressione, nell'articolo comparso in un giornale scientifico così diffuso come la Zeit. für an. Chemie lascia supporre, a mio riguardo, che facendo la citazione, l'Ebler abbia dubitato di menomare l'originalità delle sue ricerche.

Oltre che per via gasometrica, l'Ebler propone di determinare i sali di mercurio volumetricamente.

All'uopo tratta con ammoniacca la soluzione mercurica, fortemente acida per acido cloridrico, aggiunge poscia un eccesso di una soluzione titolata d'idrazina e riscalda sino a completa separazione del mercurio. Dopo aver portato a volume, titola, sopra una parte aliquota, l'idrazina rimasta inalterata, col metodo di Stollé, cioè collo iodio in presenza di bicarbonato sodico.

A me pare che volendo dosare volumetricamente i sali di mercurio col solfato d'idrazina, sia più semplice procedere come segue.

Ad una soluzione concentrata di solfato d'idrazina, della quale non è necessario conoscere il titolo, neutralizzata (servendosi come indicatore del metilarancio) si aggiunge un eccesso noto di una soluzione $\frac{1}{2}$ normale di soda, e poscia la soluzione del sale di mercurio della quale si vuole stabilire il titolo. Si scalda, affinchè meglio si raccolga il precipitato, indi o si porta a volume e se ne preleva una parte aliquota, oppure si filtra, si lava ripetutamente il filtro e si determina l'alcalinità del liquido filtrato con acido $\frac{1}{2}$ normale.

Impiegando il cloruro mercurico la reazione è rappresentata dall'eguaglianza:



Ne viene quindi che cinque molecole dell'alcali corrispondono a due di sublimato.

Le numerose esperienze che io ho eseguito con soluzioni decimo normali di cloruro mercurico nelle quali si conteneva una quantità pressochè uguale di sale marino, mescolanza questa nella quale più comunemente avviene di dover dosare il sublimato, mi hanno convinto della semplicità ed esattezza del metodo.

Esso è ridotto ad un vero dosaggio alcalimetrico, per il quale non occorrono che soluzioni di acidi e di alcali titolati delle quali comunemente si dispone in laboratorio.

*
* *

Discordi sono gli apprezzamenti sulla bontà dei vari metodi sinora proposti pel dosaggio volumetrico dei persolfati e che si fondano sulla determinazione del potere ossidante di questi sali.

Così quello Le Blanc ed Eckardt ⁽¹⁾ riconosciuto inesatto da Mondolfo e Namias darebbe buoni risultati secondo Peters e Moody ⁽²⁾, i quali alla loro volta condannano il metodo iodometrico di Namias e Mondolfo ⁽³⁾. Il Tarugi ⁽⁴⁾ pure contesta la bontà dei metodi ora citati e dichiara altresì che quello di Grützner ⁽⁵⁾ dà in pratica risultati poco soddisfacenti tanto da dover correggere i valori che si ottengono, con delle cifre abbastanza oscillanti.

Perciò il Tarugi consiglia di dosare i persolfati determinando l'acido che questi mettono in libertà allorchè si fanno bollire, per 20 minuti, le loro soluzioni acquose.

Marie e Bunel ⁽⁶⁾ trovano insufficienti i 20 minuti di ebollizione, che consigliano di protrarre per non meno di 35 minuti. Inoltre per accelerare la decomposizione, essi aggiungono alcool metilico che in parte si trasforma in aldeide.

Pannain ⁽⁷⁾ impiega l'idrazina e titola il persolfato gasometricamente collo stesso procedimento da me proposto pel dosaggio dei sali di mercurio. Questo metodo semplicissimo e che non implica l'uso di soluzioni titolate ha l'inconveniente, come dimostrano le tabelle del Pannain, e come ho potuto controllare io stesso, di dare percentuali superiori al vero pur ammettendo la purezza assoluta del persolfato impiegato.

Perciò ho ritenuto opportuno di riprendere questo dosaggio dei persolfati coll'idrazina convertendolo in volumetrico.

Si utilizzano così i due principi sui quali si basano gli altri metodi, cioè del potere ossidante dei persolfati e dell'acido che viene posto in libertà per decomposizione di questi ed ossidazione dell'idrazina.

Il procedimento è il seguente: ad una soluzione neutra o resa tale di persolfato (indicatore metilarancio) si aggiunge una soluzione di solfato d'idrazina neutralizzata con potassa, poscia una quantità nota di una soluzione titolata di potassa.

Si agita e dopo 5 minuti si rititola l'eccesso di alcalinità.

⁽¹⁾ Zeitschrift für Electrochemie, 1898-1899, pag. 355.

⁽²⁾ Am. J. of. sc., t. 12, pag. 367.

⁽³⁾ Chemiker Zeitung, t. 23 (1899), pag. 699.

⁽⁴⁾ Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXII (1902), parte II^a, pag. 383.

⁽⁵⁾ Arch. d. Pharm., t. 237, pag. 367.

⁽⁶⁾ Bulletin de la Société Chimique de Paris. Tomo XXIX (1903), pag. 930.

⁽⁷⁾ Gazzetta Chimica Italiana, vol. XXXIV (1904), parte I^a, pag. 500.

L'andamento della reazione è il seguente:



occorrono cioè cinque molecole di potassa per saturare l'acido che si pone in libertà nella reazione.

Questo procedimento è sensibile, rapido e si presta anche per i sali di ammonio che col metodo di Tarugi esigerebbero una complicazione.

Analizzando una soluzione di persolfato potassico, di Kahlbaum, contenente 1,76 % di sale si sono avuti i seguenti risultati:

Metodo Pannain	Metodo Tarugi (40' di ebollizione)	Metodo Marie e Bunel	Metodo Rimini
1,848	1,458 — 1,531	1,587 — 1,618	1,562 — 1,657.

Con una soluzione di persolfato ammonico, pure di Kahlbaum, del titolo 1,13 % si è avuto col metodo Marie e Bunel 0,982 % mentre col mio metodo in due dosaggi consecutivi si è avuta una percentuale 0,992.

Fatta quindi eccezione pel metodo gasometrico Pannain, si sono ottenute percentuali sufficientemente concordanti tra di loro, ed in ispecie paragonando il mio metodo con quello di Marie e Bunel; inferiori tutte al calcolato, ma certo non eccessivamente, quando si consideri la difficoltà che i persolfati analizzati fossero assolutamente puri.

È ovvio che le soluzioni neutre di solfato d'idrazina potranno trovare applicazioni analoghe in analisi volumetrica.

Geologia. — *Sull'Eocene di Capo S. Andrea presso Taormina* ⁽¹⁾. Nota del dott. GIUSEPPE CHECCHIA-RISPOLI, presentata dal Corrispondente G. DI STEFANO.

L'esistenza dell'Eocene al Capo S. Andrea presso Taormina (prov. di Messina) fu indicata per la prima volta nel 1886 dal prof. Giov. Di Stefano, il quale trovò allora vari pezzi di calcare nummulitico sparsi sulla spianata del Tondo.

L'anno appresso egli costatò che quei pezzi provenivano dal calcare in posto, intercalato fra le marne varicolori del ciglio interno della pittoresca spianata ⁽²⁾, L'Eocene al Capo S. Andrea fu nel 1887 riconosciuta anche dal

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Museo Geologico della R. Università di Palermo.

⁽²⁾ Di Stefano Giov., *Lettere sulla struttura geologica del Capo S. Andrea presso Taormina* (Natur. Sicil., a. VI, 1886-87).

prof. G. Seguenza ⁽¹⁾. Nel 1891 il prof. Di Stefano e l'ing. E. Cortese ⁽²⁾ citarono di detta località le seguenti specie: *Nummulites striata* d'Orb., *Assilina spira* de Roissy e *Orbitoides papyracea* Boubée, alle quali il professore A. Tellini aggiunse anche la *Nummulites Boucheri* de la Harpe e, con dubbî, la *N. variabilis* Tell. ⁽³⁾.

Sui foraminiferi eocenici del Capo S. Andrea non è stato poi detto altro, anzi il sig. Luigi Seguenza ⁽⁴⁾, scrisse nel 1900 che i denti di pesci sono gli unici rappresentanti della fauna eocenica di quel Capo. Intanto, essendo io occupato nel riordinamento del materiale eocenico del Museo Geologico dell'Università di Palermo, ho trovato molti grandi e piccoli campioni di calcare nummulitico, i quali furono raccolti in posto al Capo S. Andrea dal prof. Di Stefano. Essi portano tutti l'indicazione: *Lato occidentale della spianata del Tondo, 1887*. Questi campioni, sottoposti ad un esame paleontologico accurato, mi hanno dato una lista di foraminiferi eocenici non trascurabile. Credo bene di pubblicarla per accrescere la conoscenza paleontologica di una delle formazioni che costituiscono quel Capo, tanto importante geologicamente:

1. *Alveolina oblonga* d'Orb.
2. " *Canavarii* Checc.
3. *Operculina ammonia* Leym.
4. *Gypsina globulus* Reuss.
5. *Nummulites striata* d'Orb.
6. " *contorta* Desh.
7. " *Guettardi* d'Arch.
8. *Baculogypsina Meneghini* var. *tetraedra* Gumb.
9. *Orthophragmina Pratti* Michl.
10. " *dispana* Sow.
11. " cfr. *aspera* Gumb.
12. " *sella* Schloth.
13. " *stellata* d'Arch.
14. " *Di-Stefanoi* Checc. ⁽⁵⁾.
15. " *sp. n.?*

⁽¹⁾ Seguenza G., *Brevissimi cenni intorno la geologia del Capo S. Andrea presso Taormina* (Rend. d. R. Acc. d. Sc. Fis. e Mat. di Napoli, fasc. 5°, 1887).

⁽²⁾ Di Stefano Giov. e Cortese E., *Guida geologica dei dintorni di Taormina*, 1891, pag. 41.

⁽³⁾ Tellini A., *Relazione delle escursioni fatte nei dintorni di Taormina nei giorni 3-4 ottobre 1891* (Boll. d. Soc. Geol. Ital. 1892).

⁽⁴⁾ Seguenza L., *I vertebrati fossili della prov. di Messina. Parte I. Pesci*. (Boll. d. Soc. Geol. Ital., vol. XX, 1900).

⁽⁵⁾ L'*Orthophragmina Di-Stefanoi* Checchia è una specie comunissima delle argille scagliose eoceniche di Sicilia. La conosco di già del bacino di Palermo, di Termini Ime-

Dalla descrizione già fattane dal prof. Di Stefano, si apprende che l'Eocene del Capo S. Andrea è formato di marne scistose grigio-giallastre, talora variegate, con lenti e piccoli strati di calcare nummulitico brecciforme, sabbioso, grigio o verdiccio. Questa formazione costituisce la parte superiore del lato occidentale della rupe del Tondo e raggiunge lo spessore di circa 14 m.

Un altro lembo si trova nel Malm, portato giù dallo spostamento che diede origine all'insenatura detta Trabese; di là si estende fino alla spiaggia del Sorbo. L'Eocene del Capo S. Andrea non è che la continuazione di quello della valle del torrente S. Giovanni (Giardini); per i suoi caratteri litologici e paleontologici esso forma parte di quella formazione siciliana (Eocene superiore), che è indicata sinteticamente col nome di *Formazione delle argille scagliose*.

Patologia. — *La glandola tiroide nei fanciulli delle scuole di Roma e dei paesi ad endemia gozzo-cretinica* ⁽¹⁾. Nota di U. CERLETTI e G. PERUSINI ⁽²⁾, presentata dal Socio B. GRASSI.

Sesso. I dati complessivi dell'esame della tiroide negli scolari valtellinesi, divisi secondo il sesso, sono esposti nella

TABELLA VIII.

	Maschi n. 196		Femmine n. 220	
	cifre assolute	percentuale	cifre assolute	percentuale
Tiroide normale	46	23,5 %	61	27,8 %
" patologica (ipertrof.)	150	76,5 "	159	72,2 "

Questa tabella dimostra una lieve prevalenza delle forme patologiche nei maschi: questa prevalenza in blocco, noi crediamo indichi realmente una maggiore predisposizione dei fanciulli di sesso maschile verso l'affezione tiroidea, poichè in questi sono più numerose che nelle femmine anche le forme più gravi, come l'anfora e il gozzo, il che risulta dalla

rese e di Collesano (prov. di Palermo); ora l'ho rinvenuta al Capo S. Andrea. È una specie di piccole dimensioni (5 mm. di diametro per 2,5 mm. di spessore), molto spessa, gonfia, distinta specialmente per la conformazione dell'orlo che si mostra sempre piegato a sella in modo regolare. In un lavoro di prossima pubblicazione illustrerò compiutamente questa importante specie, che, essendo facilmente riconoscibile e ben diffusa sempre nello stesso livello, può considerarsi come caratteristica dell'Eocene superiore della Sicilia.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Psichiatrico della R. Università di Roma diretto dal prof. A. Tamburini. Marzo, 1896.

⁽²⁾ V. pag. 247.

TABELLA IX.

		Maschi n. 196		Femmine n. 220	
		cifre assolute	percentuale	cifre assolute	percentuale
Norm.	Tiroide non palpabile . . .	1	0,5 %	0	0 %
	" palpabile . . .	15	7,6 "	20	9 "
	" facilmente palp. . .	30	15,3 "	41	18,6 "
Patol.	Lieve tumefazione . . .	58	29,5 "	78	35,4 "
	Anfora	60	30,6 "	51	23,1 "
	Gozzo	32	16,3 "	30	13,6 "

Considerando le forme patologiche a sè, come abbiamo fatto per le normali, avremo meglio determinate le proporzioni percentuali di vari tipi d'ipertrofia, nella

TABELLA X.

	Maschi	Femmine
Lieve tumefazione	38,6 o/o	49,2 %
Anfora	40 "	32 "
Gozzo	21,4 "	18,8 "

Il gozzo e l'anfora, adunque, sono certamente più frequenti nei fanciulli di sesso maschile, mentre nelle femmine è più frequente la semplice ipertrofia (¹).

* * *

Età. Avendo a disposizione un ragguardevole numero di dati, abbiamo creduto di poter affrontare il problema del rapporto con l'età dei nostri soggetti. Per non assottigliare di troppo le nostre serie, rinunziamo alla contemporanea suddivisione per sesso ed escludiamo, per non doverci basare su cifre troppo esigue, i casi d'età inferiore ai 6 anni e superiore ai 12. Ecco i nostri dati:

(¹) Non teniamo conto dei dati sulle ragazze mestruate, anzitutto perchè sono pochissimi, poi perchè non riteniamo rappresentino tutta la verità, in quanto, in parecchi casi, per ragioni di convenienza, non abbiamo potuto approfondire sufficientemente la nostra inchiesta.

TABELLA XI.

		Maschi e femmine n. 394 (cifre brute)							
		Età anni	6	7	8	9	10	11	12
Norm.	{ Tiroide palpabile		2	9	9	7	3	1	2
	{ " facilmente palpabile		14	9	10	13	9	9	3
Patol.	{ Lieve tumefazione		21	12	23	18	30	13	13
	{ Anfora		12	11	18	16	26	14	9
	{ Gozzo		3	4	10	6	8	16	11
			52	45	70	60	76	53	38

Queste cifre ridotte in percentuali danno la

TABELLA XII.

			Maschi e femmine n. 394 (percentuali)						
Età anni			6	7	8	9	10	11	12
Norm.	{	Tiroide palpabile .	3,8	20	12,8	12	3,9	1,8	5,2
		" facilmente palpabile . . .	26,9	20	14,2	22,4	11,8	16,9	7,8
Patol.	{	Lieve tumefazione .	40	26	32,8	31	39,4	24,5	34,2
		Anfora	23	24	25,7	27,5	34,2	26,4	23,6
		Gozzo	5,7	8,8	14,2	10,3	10,5	30,1	28,9

Da queste tabelle risulta evidente che, coll'avanzare dell'età, diminuisce il numero delle tiroidi normali e, rispettivamente, aumenta il numero di quelle patologiche, non solo, ma va aumentando altresì il numero delle forme più gravi d'ipertrofia tiroidea. Questa legge risulta più evidente quando si raccolga il nostro materiale in due soli gruppi, dei quali il primo comprenda i soggetti tra i 6 e i 10 anni e il secondo i soggetti tra i 10 e i 12 anni.

TABELLA XIII.

		Maschi e femmine	
		Dai 6 ai 10 anni n. 303	Dai 10 ai 12 anni n. 91
Tiroidi normali		28 %	16,4 %
" ipertrofiche { lieve tumefazione }		61 "	53,8 "
" ipertrofiche { anfora }			
Gozzi		10 "	29,6 "

Si può affermare adunque, che, in Valtellina, già all'età di 6 anni, più di due terzi dei fanciulli sono colpiti dall'affezione tiroidea, ma che altri ancora contraggono, nel progredir dell'età, l'ipertrofia tiroidea. Il tipo dell'affezione, poi, indubbiamente s'aggrava col progredire degli anni.

*
* *

Differenze locali. Fin dall'inizio della nostra ricerca abbiamo notato una grande differenza da paese a paese sia nel numero dei fanciulli colpiti dall'affezione tiroidea, sia per la gravità delle forme. Ecco le cifre in proposito:

TABELLA XIV.

		Maschi e femmine n. 416 (cifre brute)				
		Colico	Villatico	Curcio	Campovico	Morbegno
Norm.	Tiroide non palpabile	0	0	0	1	0
	" palpabile . .	13	9	2	3	8
	" facilm. palpab.	10	6	10	4	41
Patol.	Lieve tumefazione .	32	22	24	13	45
	Anfora	29	31	23	9	19
	Gozzo.	21	19	15	3	4
		105	87	74	33	117

Cifre, le quali, ridotte in percentuali e riassunte in 3 sole categorie, forniscono la

TABELLA XV.

	Colico	Villatico	Curcio	Campovico	Morbegno
Tiroide normale .	21,8 %	17,2 %	16,3 %	24,2 %	41,9 %
" ipertrofica.	58,2 "	61 "	63,5 "	66,8 "	54,7 "
Gozzo.	20 "	21,8 "	20,2 "	9 "	3,4 "

Per una ragionevole interpretazione di queste notevoli differenze locali, bisogna tener conto di diversi fattori.

Anzitutto il massimo numero di tiroidi normali, quali si verifica a Morbegno, a nostro avviso, può mettersi in rapporto, almeno in parte, con le migliori condizioni igieniche ed economiche in cui vivono i soggetti esaminati, in buona parte figli di operai e di agiati commercianti di una grossa ed industrie borgata.

Rispettivamente a Curcio e a Villatico, ove abbiamo trovato il minimo di tiroidi normali, abbiamo constatato altresì il minimo di provvedimenti

igienici nelle abitazioni e nel tenor di vita di quei contadini, fra i quali è evidente una miseria più profonda e più generale che negli altri paesi visitati.

In quanto alla proporzione fra le semplici ipertrofie tiroidee e i veri e propri gozzi i quali risultano tanto rari rispetto alle numerose ipertrofie soprattutto a Morbegno, noi crediamo vi concorra l'abitudine ivi assai più diffusa che nei minori centri, di curare mediante i preparati iodici le tumefazioni al collo, quando esse si facciano troppo visibili. Notiamo qui, incidentalmente, che in tutte le ricerche cliniche sul tiroidismo endemico converrà sempre più tener conto di questo fattore, poichè la cura del gozzo, facilitata mediante le pastiglie allo joduro di potassio, da parecchi anni si è diffusa nei maggiori centri abitati e va sempre più estendendosi anche fra le popolazioni rurali.

Di un altro fattore bisognerebbe tener conto nell'apprezzamento delle differenze locali nell'affezione tiroidea ed è la presenza, fra i soggetti esaminati di immigrati e di figli di immigrati da regioni immuni dall'endemia, nonchè l'eventuale influenza ereditaria degl'incroci fra gl'indigeni e gli immigrati. Questo elemento, però, dato lo scarso numero dei casi presentatisi, non ha certamente una sensibile influenza sulle nostre cifre. Sul numero totale dei nostri soggetti, soltanto venti sono nati fuori della Valtellina sia da genitori forestieri, che da genitori valtellinesi, e 18 sono nati in Valtellina essendo ambedue i genitori o uno di essi, oriundi da paesi immuni dall'endemia.

Tanto meno, poi, i detti fattori possono influire sulle nostre medie, in quanto la maggior parte di questi soggetti risiede in Valtellina da parecchi anni, mentre, come dimostreremo quanto prima, in un lavoro *ad hoc*, negli immigrati la tiroide può ipertrofizzarsi anche dopo pochi mesi di permanenza in località dove esiste l'endemia gozzigena.

*
* *

Nel gran numero di soggetti esaminati, abbiamo potuto rilevare alcune varietà nei tipi d'alterazione della tiroide. Per la determinazione esatta di alcune di esse, ci riserviamo di estendere maggiormente le nostre ricerche, riferendo qui, per ora, sommariamente, alcune delle nostre osservazioni.

a) In un certo numero di casi abbiamo constatato che le alterazioni ipertrofiche o nodulari della tiroide eran prevalenti o addirittura localizzate nel lobo destro della glandola. Questo fatto era manifestissimo in 44 casi, vale a dire nel 14,2 % delle forme patologiche. Verosimilmente però, esso è più frequente, ma sfugge all'osservazione per la difficoltà di rilevare alla palpazione certe modiche differenze di volume nel mezzo dei tessuti molli delle parti laterali del collo. In un solo caso abbiamo riscontrato una spiccata localizzazione a sinistra.

b) Nelle forme d'ipertrofia tiroidea (lieve tumefazione e anfora), in generale si è rilevata una consistenza molle, pur tuttavia, in parecchi casi, abbiamo constatato una consistenza duro-elastica. Dall'esame delle nostre schede ci risulta che questa particolarità non può mettersi in rapporto nè coll'età nè col sesso dei soggetti, ma se mai, molto più verosimilmente, con la località.

Per ciò deporrebbe il fatto che, le forme d'ipertrofia a consistenza duro-elastica, sono decisamente più numerose a Villatico e a Colico (comuni limitrofi).

c) Le modiche ipertrofie della tiroide, nel massimo numero dei casi, presentano il tipo diffuso a tutta la glandola e sono di consistenza piuttosto molliccia. Ma, in certi casi, si ha un reperto differente, caratterizzato dal fatto che, mentre nei lobi si palpa una lieve tumefazione a consistenza piuttosto dura, l'istmo si percepisce notevolmente ingrossato e di consistenza duro-elastica, a costituire un rilievo trasversale molto pronunziato, immediatamente sotto la cartilagine tiroide. Questo tipo, con prevalenza della tumefazione dell'istmo, ci si è presentato nel 14,5 % dei casi d'ipertrofia tiroidea.

Non vi ha dubbio che in alcuni casi, in cui alla palpazione non abbiamo potuto accertare un'alterazione della tiroide, questa nondimeno esisteva, perocchè la presenza non rara di uno esteso reticolo di vene, in stato di replezione, alla base del collo e sul vertice dello sterno, almeno per taluni casi, disvelava indubbiamente fatti ipertrofici a carico di lobi della tiroide spostati in basso, eventualmente sviluppati dietro lo sterno.

In altri casi, pur essendo negativo il reperto alla palpazione e all'ispezione, per certo era preesistita un'alterazione della tiroide, ovvero l'alterazione era in atto, ma la sua determinazione sfuggiva ai nostri mezzi d'indagine; il soggetto, infatti, o presentava la tipica *facies* del pregresso mixe-dema, di cui abbiamo trattato diffusamente altrove ⁽¹⁾, ovvero presentava la faccia a luna piena (*Bouffissure*), con tutti i caratteri proprî dei soggetti affetti da tiroidismo endemico.

* * *

Le conclusioni di queste ricerche sono rappresentate a sufficienza dalle cifre che siamo venuti esponendo, cifre d'una eloquenza terribile, ma che, nondimeno, non rappresentano ancora tutta la verità, intendiamo dire, l'estensione e la gravità del morbo endemico, quando si tenga conto delle varie cause che valgono a diminuire il numero di reperti patologici, alle quali abbiamo brevemente accennato: la diffusione della cura del gozzo, la remis-

(1) Cerletti e Perusini, *Studi sul cretinismo endemico*, 1. c., pag. 131 e segg.

sione temporanea dei sintomi morbosi, la presenza degli immigrati fra i soggetti indigeni, certe varietà patologiche che sfuggono all'esame ecc. E si pensi che le nostre ricerche sono volte sopra la parte scelta della popolazione, perocchè i maestri cercano, e giustamente, di allontanare al più presto possibile dalla scuola i gravi deficienti, e non accolgono, com'è naturale, i veri e propri cretini. Nè credasi che questa enorme diffusione della malattia sia un appannaggio dei piccoli paesi dove non sono penetrati ancora, col lume della civiltà, i primi principî dell'igiene. Varrebbe l'esempio di Morbegno, dove, malgrado tutto, abbiamo riscontrato circa il 60 % di forme patologiche, ma non sarà inopportuno stralciare da analoghe ricerche, che abbiamo intrapreso sui bambini nella prima infanzia, alcuni dati eloquenti.

A Chiavenna, grossa ed agiata borgata della valle del Mera, dove pure l'endemia gozzo-cretinica non interisce quanto nella bassa Valtellina, e dove la popolazione conta un numero rilevante d'immigrati e d'incroci con elementi forestieri, abbiamo esaminato i bambini dell'asilo infantile, dell'età dai 3 ai 5 anni, in numero di 72, e vi abbiamo trovato 36 casi spiccatamente patologici, vale a dire il 50 %, e, fra questi, 13 con vero e proprio gozzo, tre dei quali affetti da sintomi palesi di mixedema.

Si pensi ora all'importanza che ha sul normale sviluppo fisico e psichico il retto funzionamento della tiroide, e si giudichi della vastità e dell'urgenza del problema d'igiene sociale che lo Stato avrebbe avuto l'obbligo d'affrontare già da molti anni, mentre invece, fin'ora, lo ha lasciato completamente negletto.

Biologia. — *Ricerche sulla catalasi* ⁽¹⁾. Nota del dott. AMEDEO HERLITZKA, presentata dal Socio A. MOSSO.

I.

Ha l'ossigeno un'azione sulla reazione determinata dalla catalasi?

La catalasi — intendendo con questo nome i vari fermenti di diversa origine che scindono l'acqua ossigenata — è stata studiata, per quello che riguarda la sua azione, molto profondamente da varî autori, tra cui soprattutto dal Senter ⁽²⁾, che studiò la sua emasi estratta dal sangue. Egli stabilì che per la velocità d'azione di essa vale la formola:

$$0,4343 K = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{C_1}{C_2}$$

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia della R. Università di Torino.

⁽²⁾ Senter G., Zeitschrift f. physik Chemie, vol. 44, pag. 257, 1903; Id. Proc. Royal Soc., 74, pag. 201, 1905.

dove C_1 e C_2 sono la concentrazione dell'acqua ossigenata, espressa in cmc. di soluzione $\frac{n}{500}$ di permanganato potassico, e misurato rispettivamente al tempo t_1 e t_2 . Un argomento che non ho trovato trattato nella letteratura si è, se l'ossigeno abbia o no un'azione sul processo stesso. È noto, che la massima parte delle reazioni enzimatiche arriva ad uno stadio d'equilibrio, determinato tra altro dalla concentrazione dei prodotti di scissione; diminuendo o aumentando quest'ultimo l'equilibrio si sposta in un senso o nell'altro. Se ciò avvenga anche per la scissione dell'acqua ossigenata non mi consta sia stato studiato.

Liebermann ⁽¹⁾ ha studiato in una serie di lavori l'azione che ha l'ossigeno per l'inizio della reazione, dimostrando la necessità della presenza di ossigeno attivo per l'inizio della scissione dell'acqua ossigenata per opera dell'argento colloidale, mentre ciò non avviene per gli enzimi. A questo proposito va notato che mentre alcuni fermenti, che scindono l'acqua ossigenata — come altri che non hanno tale azione — ossidano in presenza del perossido la resina di guaiaco, altri fermenti non hanno tale azione perossidastica, ma solo quella di catalasi; i primi dunque mettono in libertà ossigeno attivo mentre le seconde non lo fanno.

Io ho voluto studiare, se il fenomeno della scissione dell'acqua ossigenata per opera di una catalasi si modifica col variare della concentrazione, cioè della pressione parziale dell'ossigeno.

A questo scopo mi sono servito di una catalasi preparata dal fegato di bue, per ripetuta precipitazione con l'alcool, secondo il metodo adoperato da Battelli e Stern ⁽²⁾. Ottenni così un preparato attivissimo, perfettamente libero di ogni traccia di azione di perossidasi.

Per poter fare agire la catalasi sull'acqua ossigenata in presenza di un determinato gas, e per poter prendere i campioni della soluzione da esaminare, senza che il liquido venga a contatto coll'aria atmosferica, finchè non sia spenta l'azione della catalasi, ho costruito l'apparecchio rappresentato nella fig. 1. In tale costruzione mi sono anche preoccupato di far gorgogliare i gas, per quanto possibile, con la stessa velocità attraverso il liquido, perchè la diversa violenza, con la quale il liquido viene agitato ha certo un'azione sulla velocità della scissione.

Per ottenere tale scopo ho fatto passare i gas — quando non si trattava di gas compressi — sotto una pressione costante, servendomi di un regolatore della pressione, che è una modificazione di uno esistente in commercio. In un bicchiere da pile contenente un liquido per es. olio di vaselina, e nel quale si trova un tubo g piegato più volte, pesca una cam-

⁽¹⁾ Liebermann L., Arch. f. d. ges. Physiol. (Pflüger), 104, pag. 119 e seg., 1904.

⁽²⁾ Battelli e Stern, Archivio di Fano, II, 471.

pana di vetro *a*. L'estremità del tubo *g* sorpassa il livello del liquido e penetra dunque nella camera d'aria chiusa dalla campana. Questa comunica con l'esterno mediante un sottile tubo *c* che si trova in un grosso manicotto *d*; tra *c* e *d* si trova uno strato di mercurio.

La campana è sospesa in *b* mediante il sistema bifilare, e si trova in equilibrio mediante il peso *p* attaccato ai fili che passano sulla puleggia. Nel manicotto *d* penetra il tubo *f* tenuto fisso da un sostegno, e che mediante un tubo di gomma comunica col serbatoio del gas. Nell'interno del tubo *f*

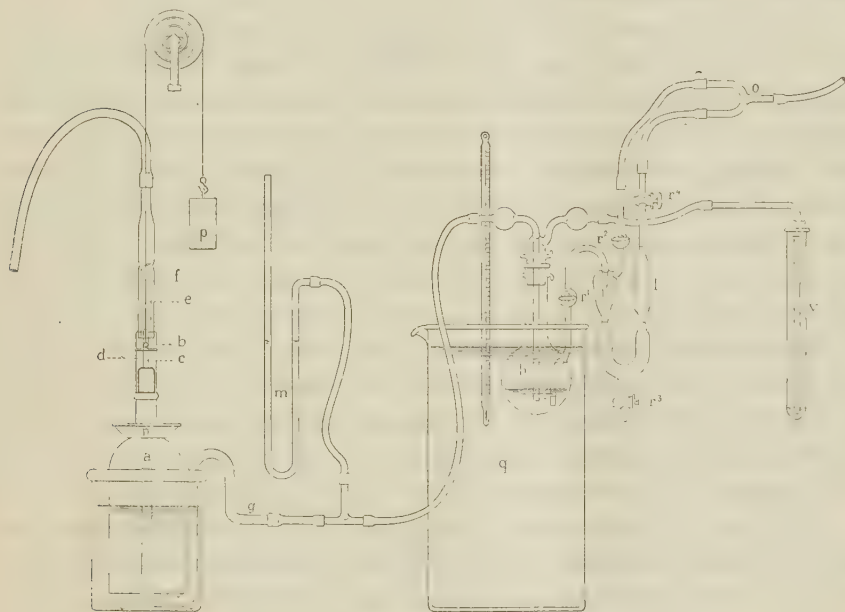


FIG. 1.

è fissato con saldatura un tubo *e* chiuso in alto ed aperto in basso. L'estremità inferiore di *e* si trova di uno o due centimetri più in alto, che quella di *f*; questo particolare non è visibile nel disegno. Nel tubo *e* penetra il tubo *c*, che fa corpo con la campana. Quando la campana si innalza, il mercurio chiude l'estremità inferiore di *f*; se allora si fa passare il gas, questo dal serbatoio penetra in *f*, da dove passa per l'apertura inferiore in *e* e da *e* attraverso *c* nell'interno della campana. Da questa poi esce attraverso *g*. Se in *g* si trova una resistenza, la pressione in *a* aumenta, la campana si innalza e in tal caso il mercurio chiude anche l'apertura inferiore di *e*.

Il gas perciò non può più entrare da *f* in *e* e quindi in *a* diminuisce un po' la pressione. ed il passaggio da *f* ad *e* si riapre. Un piatto *n* è destinato a contenere i pesi, che regolano la pressione secondo i bisogni dell'esperimento. La modificazione principale da me portata è l'equilibratura della campana mediante il contrappeso *p*; con tale modificazione la sensibi-

lità del regolatore è grandissima e la pressione si mantiene costante fino al millimetro d'acqua.

Da *g* il gas arriva a un tubo a T al quale è innestato un manometro ad acqua, e da qui arriva alla boccia *h* di circa 200 cmc. di contenuto.

Questa è a tappo smerigliato, attraversato da un tubo lungo di afflusso, che pesca nel liquido, e che termina in basso con numerosi forellini, e da un tubo di efflusso, che porta il gas alla valvola *v*, chiusa da uno straterello d'acqua e che deve impedire l'accesso dell'aria atmosferica in *h*. La boccia è destinata a contenere l'acqua ossigenata.

Il tappo può esser fissato alla boccia mediante due anelli di gomma che si attaccano a ganci appositamente saldati al tappo ed alla boccia. Per prendere i campioni di liquido da esaminare, è saldato nella parete della boccia *h* un robusto tubo, che arriva fino al fondo della boccia, e che, dopo essersi portato in alto ed aver attraversato il rubinetto r_1 , si piega in basso e penetra in un allargamento piriforme, dove termina fusatamente. L'allargamento piriforme porta in alto un tubo chiuso dal rubinetto r_2 , in basso si continua con un tubo di circa 6 mm. di diametro interno, che porta un segno circolare.

Sotto a questo esiste un tubo ad U contenente circa 10 cmc. e che porta rivolto in basso un tubo chiuso da un rubinetto r_3 .

L'altra estremità del tubo a U termina con un sottile tubo cilindrico che porta un secondo segno circolare, che si trova allo stesso livello di quello esistente nel primo ramo.

Al di sopra di tale segno il tubo si allarga di nuovo formando uno spazio *l* il quale in alto si restringe ancora in un sottile tubo, che porta un terzo segno e si chiude con un rubinetto r_4 . Lo spazio *l* posto tra i due segni è esattamente misurato e contiene 10 cmc. Con due tubi di gomma i due tubi chiusi da r_2 e r_4 sono messi in comunicazione con un tubo a Y o.



FIG. 2.

L'esperimento si fa nel modo seguente. In *h* (dopo chiuso r_1) si mettono 75 cmc. esattamente misurati della soluzione di acqua ossigenata (*perhydrol* Merck) circa all'1 %. Il fermento si pone in piccole ampolline di vetro di circa 2 cmc. di contenuto, chiuse alla lampada (fig. 2). Il fermento si prepara sciogliendo una minima porzione di catalasi in 50 cmc. di acqua e filtrando. Per ogni serie di esperienze si preparerà espressamente il fermento. Questo si riempie nelle ampolle misurandolo con una pipetta divisa in $\frac{1}{100}$ di cmc.; ogni segno dista dall'altro circa 2,5 mm. e la lettura si fa con la lente, per avere sempre la stessa quantità di fermento. Per poter

mescolare il fermento all'acqua ossigenata al momento voluto, si costruisce l'ampolla di vetro sottilissimo e, per facilitarne la rottura, si saldano all'am-

polla stessa numerosi bastoncini di smalto facilmente fusibile. Tali aculei agiscono da leve: questi aculei si staccano al minimo urto asportando dei pezzi della parete dell'ampolla. A due di essi si attacca un filo, col quale si sospende l'ampolla ad un altro filo lungo che, attraversando il tubo corto del tappo, passa tra il tubo di gomma e quello di vetro della valvola. Dando al momento opportuno uno strappo al filo, l'ampolla si rompe e il fermento si mescola all'acqua ossigenata.

Chiusa la boccia *a* si fa gorgogliare il gas attraverso l'acqua ossigenata. Dopo 10 minuti circa, si prende un campione e si dosa l'acqua ossigenata con una soluzione $\frac{n}{10}$ di permanganato potassico. Per far ciò si riempie il tubo ad U, tra i due segni, di una soluzione 1:5 di acido solforico, aspirando per *o* e facendo penetrare il liquido per r_3 . Quindi chiuso r_3 e r_2 si apre r_1 e si aspira per *o* tenendo aperto r_4 finchè il liquido arriva al segno superiore di *l*. Si chiude quindi r_4 e si apre r_3 e si continua ad aspirare, finchè il liquido, il cui livello si sarà abbassato nel ramo prossimale del tubo ad U, sarà ritornato al segno. Si ricaccia allora il liquido, restato nel tubo che mette in comunicazione con *h*, in *h* stesso e si richiude r_1 . Tutto l'apparecchio che va da r_1 ad r_4 , e che chiamerò pipetta per brevità, dovrà prima esser riempito dallo stesso gas che si fa gorgogliare per *h*. Aprendo r_3 si fa defluire ora il liquido in un bicchiere, si lava la pipetta due volte con acido solforico e si fa la titolazione. Dopo di che si mescola il fermento all'acqua ossigenata. Dopo il tempo voluto si prende un altro campione dell'acqua ossigenata e si titola di nuovo.

Quando si lavora sui gas compressi, l'apparecchio regolatore della pressione si ommette e al posto della valvola *v* si innesta un tubo a T, che da un lato porta a un manometro a mercurio, dall'altro si continua con un tubo di gomma, di cui si regola l'apertura con una pinza a vite.

La boccia *h* si trova in un bagno d'acqua *g* a temperatura costante. In genere ho lavorato a 24°,5.

Io ho esaminata la scissione dell'acqua ossigenata in un ambiente di ossigeno a un'atmosfera di pressione e confrontato con questa, da un lato la scissione in un ambiente di azoto, dall'altro quella che avviene con ossigeno compresso a 410 mm. di mercurio di pressione positiva.

Ammettendo che si tratti di una reazione monomolecolare, la velocità della reazione è regolata dalla formula

$$K = \frac{1}{t_1 - t_2} \log \frac{C_1}{C_2}$$

dove C_1 e C_2 sono espresse in concentrazione molecolare. Senter — come ho avvertito — ha dimostrato che per soluzioni molto diluite e per l'emasi ciò vale. Qui però debbo subito avvertire, che nelle condizioni in cui io ho lavo-

rato questo non avviene, come si vedrà dal fatto che i valori di k in due tempi successivi di una stessa esperienza non sono eguali. Se ciò dipenda dalla concentrazione o dalla natura del fermento non posso dire, nè era mia intenzione studiare tale argomento.

Le tabelle che seguono ci danno nelle colonne C le concentrazioni dell'acqua ossigenata (in grammi per cento) esistenti nei vari momenti dello esperimento, le colonne K i valori di tale costante nei singoli intervalli di tempo.

ESP. 23.

Tempo	Ossigeno		Ossigeno		Azoto		Azoto	
	C	K	C	K	C	K	C	K
inizio	1,192	..	1,189	..	1,182	..	1,171	..
dopo 15'	0,869	0,0090	0,884	0,0085	0,942	0,0066	0,937	0,0065
dopo 30'	0,856	0,00046	0,867	0,00045	0,927	0,00046	0,924	0,00042

ESP. 26.

Tempo	Ossigeno		Azoto		Azoto	
	C	K	C	K	C	K
inizio	1,107	..	1,123	..	1,125	..
dopo 10'	0,381	0,0463	0,279	0,04047	0,352	0,05046
dopo 20'	0,316	0,0081	0,232	0,0080	0,316	0,00469

ESP. 29.

Tempo	Ossigeno		Azoto		Azoto	
	C	K	C	K	C	K
inizio	1,073	..	1,076	..	1,078	..
dopo 10'	0,662	0,0209	0,703	0,01777	0,716	0,01948
dopo 20'	0,619	0,0029	0,673	0,00167	0,689	0,00189

ESP. 31.

Tempo	Ossigeno pressione ordinaria		Ossigeno pressione ordinaria		Ossigeno compresso 410 mm.		Ossigeno compresso 410 mm.	
	C	K	C	K	C	K	C	K
inizio	0,941	..	0,9509	..	0,9944	..	0,9509	..
dopo 10'	0,5357	0,02446	0,5893	0,02078	0,4285	0,03659	0,5129	0,02672
dopo 20'	0,4185	0,01042	0,4855	0,00841	0,3365	0,01049	0,4068	0,01049

Da queste tabelle risulta subito che, come ho detto, la reazione fatta nelle condizioni anzidette, non è una reazione monomolecolare. Per quanto poi riguarda l'argomento della presente Nota, si vede che non esistono differenze notevoli e in un senso solo tra il caso in cui la reazione avviene in ambiente d'ossigeno o di azoto da un lato, di ossigeno compresso o a pressione ordinaria dall'altro. Noi possiamo quindi concludere, che la pressione parziale — o la concentrazione — dell'ossigeno, cioè di uno dei prodotti di scissione della reazione, non ha nessun effetto sull'azione della catalasi. Questa dunque a differenza della massima parte degli enzimi, non determina una reazione invertibile.

Mi riservo di studiare ulteriormente se questo fatto si verifica anche per la catalasi, quando è accompagnata da perossidasi.

II.

L'azione dei sali di manganese in rapporto alla catalasi.

È noto per le ricerche di Bertrand ⁽¹⁾ che nella laccasi esiste sempre un sale di manganese e che l'azione della laccasi è in stretto rapporto con la concentrazione di questo sale. Egli ha pure veduto ⁽²⁾ che il manganese ha un'azione ossidante diretta sull'idrochinone, sulla resina di guaiaco, sul pirogallolo, e tale azione è per i vari sali di manganese tanto più intensa, quanto più debole è l'acido da cui derivano. Il Bertrand spiega l'azione dei sali di manganese ammettendo che questi per idrolisi dieno luogo alla formazione di ossido di manganese, che agirebbe poi come trasportatore di ossigeno.

(1) Bertrand, C. R. Acc. Sc. T. 124, pag. 1032, 1897.

(2) Bertrand, C. R. Acc. Sc. T. 124, pag. 1355, 1897.

Io ho voluto studiare se i sali di manganese modifichino l'azione della catalasi, avvicinandola a quella di una perossidasi. Ho disposto perciò l'esperienza nel modo seguente.

In una serie di tubi ho versato 10 cmc. di soluzione di acqua ossigenata, e due di una soluzione di resina di guaiaco preparata di fresco. A questo miscuglio ho aggiunto: in *a* 3 gocce di una soluzione di lattato di manganese, in *b* 3 gocce di lattato di manganese e 3 gocce di una soluzione di catalasi, in *c* 3 gocce della soluzione di catalasi; il tubo *d* serve da controllo. D'altra parte in un altro tubo *e* aggiungo a 10 cmc. di acqua distillata 2 cmc. di resina di guaiaco ed in *f* a questo stesso miscuglio 3 gocce di soluzione di lattato di manganese. Si osserva allora in questo ultimo tubo la colorazione azzurra, comparire dopo qualche minuto, mentre comparisce subito, per intensificarsi poi, nel tubo *b*. Negli altri tubi non si ha affatto colorazione azzurra, neanche dopo molte ore. È da notare dunque che si ha colorazione azzurra nel tubo contenente acqua, resina di guaiaco e manganese, e in quello contenente acqua ossigenata, resina di guaiaco, manganese e catalasi. Invece nè il manganese, nè la catalasi non determinano l'ossidazione in presenza di acqua ossigenata. Ancora debbo avvertire che la catalasi aggiunta ad acqua distillata e resina non determina la colorazione. Con altre sostanze da ossidarsi — con l'idrochinone — invece il campione con l'acqua ossigenata semplicemente è quello che si ossida più presto; aggiungendo invece la catalasi l'ossidazione avviene più lentamente.

La catalasi in questo caso ostacola l'ossidazione come Shaffer (1) ha dimostrato per altre sostanze. Il manganese aggiunto all'acqua ossigenata non accelera l'ossidazione dell'idrochinone, nè la ritarda.

I risultati dell'esperimento fatto sulla resina di guaiaco, colpiscono dapprima per la loro apparente stranezza. Difatti ci si attenderebbe che l'ossidazione debba avvenire più facilmente in presenza di acqua ossigenata. Il fatto, che, in presenza di manganese l'acqua ossigenata ostacola l'ossidazione della resina di guaiaco, e che questa è solo possibile mercè la scissione dell'acqua ossigenata stessa, sembra un paradosso, ma si spiega bene ammettendo la dottrina di Bertrand. Difatti egli ha veduto, che quanto più debole è l'acido, da cui proviene il sale di manganese, tanto più forte è l'azione ossidante, e noi sappiamo, che quanto più debole è l'acido, tanto maggiore è l'idrolisi, che il sale subisce, cioè tanto maggiore è la concentrazione dell'ossido di manganese. Noi sappiamo d'altra parte che l'acqua ossigenata è uno ionizzatore più forte dell'acqua distillata; in essa perciò sono più dissociati anche gli acidi deboli, e perciò i fenomeni di idrolisi sono molto limitati. Per questa ragione anche da un sale di un acido debole, come l'acido lattico, e di una base debole, come il manganese, non si ha nel-

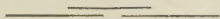
(1) Shaffer P. Amer. Journ. of Physiol. XIV, pag. 299, 1905.

l'acqua ossigenata che una formazione minima di ossido di manganese. Perciò il lattato di manganese aggiunto all'acqua ossigenata ed alla resina di guaiaco non determina l'ossidazione di questa. Ma se noi aggiungiamo ora la catalasi, questa, distruggendo l'acqua ossigenata, fa diminuire la dissociazione degli elettroliti disciolti e quindi ne favorisce l'idrolisi; per questa si forma ossido di manganese e quindi si ha l'ossidazione della resina di guaiaco, la quale è ancora più favorita dall'abbondante ossigeno, che si sta mettendo in libertà e si discioglie nel liquido.

Una riprova di questa spiegazione l'abbiamo nel fatto, che l'ossidazione per opera del manganese si ha, tanto aggiungendo prima il sale e poi la catalasi, quanto aggiungendo il sale, dopo la scissione dell'acqua ossigenata per opera della catalasi.

Non è improbabile, che, quando la catalasi ha anche l'azione di perossidasi, ci si trovi di fronte a fenomeni analoghi a quelli che si manifestano per l'aggiunta del manganese alla catalasi.

V. C.



Il primo degli effetti di questa legge è quello di aver fatto conoscere ai
popoli che sono sotto il suo dominio, che essi non sono più schiavi, ma
liberi, e che essi sono chiamati a partecipare alla vita politica del paese.
Il secondo effetto è quello di aver fatto conoscere ai popoli che essi
non sono più schiavi, ma liberi, e che essi sono chiamati a partecipare
alla vita politica del paese. Il terzo effetto è quello di aver fatto
conoscere ai popoli che essi non sono più schiavi, ma liberi, e che
essi sono chiamati a partecipare alla vita politica del paese.

Il quarto effetto è quello di aver fatto conoscere ai popoli che
essi non sono più schiavi, ma liberi, e che essi sono chiamati a
partecipare alla vita politica del paese. Il quinto effetto è quello
di aver fatto conoscere ai popoli che essi non sono più schiavi, ma
liberi, e che essi sono chiamati a partecipare alla vita politica del
paese. Il sesto effetto è quello di aver fatto conoscere ai popoli
che essi non sono più schiavi, ma liberi, e che essi sono chiamati
a partecipare alla vita politica del paese. Il settimo effetto è quello
di aver fatto conoscere ai popoli che essi non sono più schiavi, ma
liberi, e che essi sono chiamati a partecipare alla vita politica del
paese.

Il ottavo effetto è quello di aver fatto conoscere ai popoli che
essi non sono più schiavi, ma liberi, e che essi sono chiamati a
partecipare alla vita politica del paese. Il nono effetto è quello
di aver fatto conoscere ai popoli che essi non sono più schiavi, ma
liberi, e che essi sono chiamati a partecipare alla vita politica del
paese. Il decimo effetto è quello di aver fatto conoscere ai popoli
che essi non sono più schiavi, ma liberi, e che essi sono chiamati
a partecipare alla vita politica del paese. Il undicesimo effetto è
quello di aver fatto conoscere ai popoli che essi non sono più schiavi,
ma liberi, e che essi sono chiamati a partecipare alla vita politica
del paese. Il dodicesimo effetto è quello di aver fatto conoscere ai
popoli che essi non sono più schiavi, ma liberi, e che essi sono
chiamati a partecipare alla vita politica del paese.